JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

94488

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 59.

LEIPZIG, 1899.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des neunundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(14. Januar 1899.)

Seite

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Alex. Naumann zu Giessen.

W. Eidmann: Ueber die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide 1

L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls 22

W. Vaubel: Ueber die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen 30

J. Walter: Zur Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol 41

A. Brjuchonenko: Ueber den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylradicals 45

Mittheilungen aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

F. Förster und Jorre: Zur Kenntniss der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen . . 53

Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.

Franz Kunckell: Ueber die chemische Zusammensetzung der Schalen von Crania, Terebratulina und Waldheimia . . 101

Drittes, viertes und fünftes Heft.

(27. Februar 1899.)

Seite

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXI. J. Seidel: Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren . . 105

O. Klenker: Studien über Antimonpentasulfid 150

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CLXXXIX. C. Willgerodt und O. Waldeyer: Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen des Dijoddiphenylsulfons 194

CLXXXX. C. Willgerodt: Ueber jodhaltige heterocyclische Kerne in organischen Verbindungen und die Chlorübertragung der Jodidchloride 198

Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.

P. Starke: Ueber Orthoazoxy-, -Azo-, -Hydrazoanisol und über Dianisidin 204

Th. Zincke: Ueber Methylenchinone der Dibenzylreihe und zugehörige Ketochloride 228

Julius Thomsen: Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure 244

W. Vaubel: Ueber die Molekulargrösse des flüssigen Wasserstoffs 246

Dr. Vorländer: Alkyl, Alphyl und Arryl 246

Sechstes und siebentes Heft.

(14. April 1899.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XXXII. R. Walther und Th. v. Pulawski: Zur Kenntniss einiger Benzimidazole 249

XXXIII. R. Walther und St. Wlodkowski: Zur Darstellung von Acidyl- und Nitrosoderivaten aromatisch-alkylirter Harnstoffe 266

Seite

J. Kondakow: Ueber die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat . . 287
J. Kondakow: Ueber das Verhalten des Tetramethyläthylendibromids zu alkoholischer Kalilauge 293
G. Gustavson: Ueber die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid 302
Ad. Jolles: Ueber die Reaction des Bilirubins mit Jod und Chloroform 308
J. Troeger und R. Uhde: Ueber sulfonirte Buttersäuren . 320
H. Walbaum: Ueber einen wichtigen Bestandtheil des Orangenblüthenöls (Neroliöl), *Citrus bigaradia Risso* 350

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(15. Mai 1899.)

O. Klenker: Studien über Antimonpentasulfid (Schluss) . . 353
Mittheilung aus dem chemischen Institut von W. Staedel, Technische Hochschule zu Darmstadt.
G. Heyl: Ueber Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicylsäure 434
J. Troeger und E. Ewers: Elektrolyse der $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure 464
P. Walden: Ueber den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylalkohols 470
H. Ritthausen: Ueber die Eiweisskörper des Weizenklebers oder Glutens 474
H. Ritthausen: Löslichkeit von Eiweisskörpern in Glycerin 479
H. Ritthausen: Ueber die Zusammensetzung des Vicins. . 480
H. Ritthausen: Ueber Divicin 482
H. Ritthausen und Dr. Preuss: Zusammensetzung des Convicins aus Wicken- und Saubohnen-Samen 487
A. Lottermoser: Zur Kenntniss colloïdaler Metalle (Bi und Cu) 489
G. Ponzio: Ueber ein Ketopseudonitrol 493

Elftes und zwölftes Heft.

(7. Juni 1899.)

Wilhelm Stiehl: Ueber drei Lemongrasölaldehyde . . . 497
Wl. Ipatiew: Ueber Allenkohlenwasserstoffe 517

Seite

Wl. Ipatiew: Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ 542

W. Markownikoff: Die Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe 556

Ludwig Gattermann: Eine Synthese aromatischer Thioanilide 572

F. Stöber: Ueber Titrirbüretten und Scheidetrichter . . . 595

A. Brjuchonenko: Notiz 596

Berichtigungen 596

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Alex. Naumann zu Giessen.

Ueber die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide;

von

W. Eidmann.

Einleitung.

Die Eigenschaft des Magnesiums, in der Rothglühhitze Stickstoff aufzunehmen unter Bildung von Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, wurde zuerst von Briegleb und Geuther[1]) beobachtet. Diese, sowie später Merz[2]) und Paschkowezky[3]), untersuchten jedoch nur die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Stickstoff selbst und auf Ammoniak. Das Magnesium hat aber die Eigenschaft, fast allen stickstoffhaltigen Verbindungen, sowohl anorganischen wie organischen, in der Rothgluth den Stickstoff unter Bildung von Magnesiumnitrid zu entziehen.[4]) Hierüber wurden zunächst folgende Beobachtungen angestellt.

Einwirkung von Magnesium auf anorganische Nitride. — Erhitzt man ein Gemenge von Siliciumstickstoff

---

[1]) Ann. Chem. **123**, 229. (1862.)

[2]) Ber. **24**, 3940. (1891.)

[3]) Dies. Journ. [2] **47**, 89. (1893.)

[4]) Nur bei den Nitraten konnte eine Nitridbildung nicht beobachtet werden. Die Einwirkung verläuft hier unter sehr heftiger Explosion und plötzlichem starken Erglühen.

mit überschüssigem Magnesium bei Luftabschluss, so erfolgt unter heftigem Erglühen eine Umsetzung zu Silicium (bezw. Siliciummagnesium) und Magnesiumnitrid, denn das Reactionsprodukt giebt mit Wasser eine reichliche Ammoniakentwicklung und mit Salzsäure ein Gemenge von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff.

Wie Siliciumstickstoff verhält sich auch Borstickstoff. Derselbe giebt, bei Luftabschluss mit überschüssigem Magnesium erhitzt, metallisches Bor (bezw. Bormagnesium) und Magnesiumnitrid, denn das Reactionsprodukt liefert mit Wasser ebenfalls Ammoniak und mit Säuren ein Gemenge von Wasserstoff und übelriechendem Borwasserstoff.

Einwirkung von Magnesium auf organische Stickstoffverbindungen, insbesondere auf Cyanide. — Von organischen Verbindungen wurde bei folgenden die Einwirkung des Magnesiums untersucht: Cyan, Cyanwasserstoff, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Anilin, Acetanilid, Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin und Carbazol. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Dämpfe der betreffenden Verbindung, nach Vertreibung der Luft, über rothglühendes Magnesium geleitet wurden. Es erfolgte jedesmal eine durch verstärktes Erglühen sichtbare Einwirkung. Die erhaltenen Produkte enthielten stets reichliche Mengen Magnesiumnitrid neben Kohle. Bei Cyan, Cyanwasserstoff und den Nitrilen, also bei denjenigen Körpern, welche den Stickstoff in Form der Cyangruppe enthalten, hatte ausser der Bildung von Magnesiumnitrid noch eine solche von Magnesiumcarbid stattgefunden, denn bei der Einwirkung von Wasser auf die Reactionsprodukte entstand neben Ammoniak reichlich Acetylen. Diese Carbidbildung gab den Anlass, das Verhalten des Magnesiums besonders gegen die Metallcyanide zu untersuchen. Es zeigte sich, dass auch diesen der Stickstoff entzogen wird unter Bildung von Magnesiumnitrid und Kohlenstoffmetall, bezw. Carbid.

Versuche über Einwirkung des Magnesiums auf zahlreiche Metallcyanide.

1. Baryumcyanid gegen Magnesium. — Ein Gemenge von 18,95 Grm. wasserfreiem Baryumcyanid mit 7,3 Grm. grobem Magnesiumpulver wurde in einem Nickeltiegel bei

Luftabschluss[1]) mit kleiner Flamme erhitzt. Nach einigen Minuten erfolgte eine plötzliche und sehr lebhafte Einwirkung. Unter verhältnissmässig schwacher Verpuffung gerieth die Masse in lebhaftes Erglühen. Dabei entwickelte sich eine geringe Menge eines brennbaren Gases, nämlich von Wasserstoff, der von Spuren Wasser herrührte. Das Reactionsprodukt stellt eine dunkelgraue Masse dar, welche mit Wasser heftig reagirt unter starker Ammoniak- und Acetylenentwicklung. Wie später nachgewiesen werden wird, verläuft die Reaction der Hauptsache nach derart, dass zunächst das Magnesium dem Baryumcyanid den Stickstoff entzieht unter Bildung von Magnesiumnitrid, während das Baryum mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt als Baryumcarbid:

$$Ba\begin{matrix}C\equiv N\\C\equiv N\end{matrix} + 3\,Mg = Ba\begin{matrix}C\\\|\\C\end{matrix} + N_2Mg_3.$$

Entsprechende Versuche mit wasserhaltigem, krystallisirtem Baryumcyanid ergaben, dass die Anwendung desselben betreffs Ausbeute an Carbid und Vollständigkeit der Umsetzung vortheilhafter ist, weil durch das Zusammenschmelzen mit dem Magnesiumpulver eine innigere Mischung erzielt wird und die Reaction allmählicher und weniger heftig verläuft. Diese tritt ein, sobald das Krystallwasser verdampft ist.

Das unter Anwendung von wasserhaltigem Baryumcyanid erhaltene dunkelgraue Reactionsprodukt wird durch Wasser zersetzt unter heftiger Gasentwicklung und starker Erhitzung, die sich bei Anwendung von wenig Wasser oft bis zur Entzündung der Masse steigert. Das entwickelte Gas wurde untersucht und als ein Gemenge von vorwiegend Acetylen mit Ammoniak und Wasserstoff erkannt. Die wässrige Lösung enthält ausser absorbirtem Ammoniak und Acetylen noch geringe Mengen unzersetzten Cyanids und als Hauptbestandtheil Baryumhydroxyd. Der ungelöste Rückstand besteht aus Magnesiumhydroxyd mit mehr oder weniger Kohle und unverändertem Magnesium.

---

[1]) Zur Erzielung des Luftabschlusses wurde das Gemenge, welches den Tiegel zu ungefähr $^1/_3$ erfüllte, mit Asbestpapier bedeckt, hierüber eine dicke Lage Asbest gebracht und der Tiegel sodann völlig mit Sand gefüllt.

Aus dem Umstand, dass die Masse mit Wasser heftig Ammoniak und Acetylen entwickelt, lässt sich mit Sicherheit auf das gleichzeitige Vorhandensein eines Nitrids und Carbids schliessen, da andere in dieser Weise reagirende Körper durch die Versuchsbedingungen ausgeschlossen sind.

Dass die Reaction etwa unter Bildung von Magnesiumcarbid und Baryumnitrid vor sich gehen könne, war nach den Bindungsverhältnissen im Cyanid und wegen der leichten Zersetzlichkeit des Magnesiumcarbids in der Glühhitze[1]) nicht anzunehmen. Auch die Versuche von Maquenne[2]), welcher feststellte, dass Baryumnitrid, mit Kohle gemengt, unter Luftabschluss erhitzt, Baryumcarbid liefert, sprechen dagegen. Ein unmittelbarer Beweis, dass die Reaction in der Hauptsache nach obiger Gleichung verlaufe, konnte nicht ausgeführt werden, weil ein Weg zur Trennung des Carbids vom Nitrid bis jetzt nicht aufgefunden werden konnte, indess dürfte an dieser Erklärung nicht gezweifelt werden, da eine andere kaum noch denkbar ist.

Das Auftreten von Kohle und die Bildung bedeutender Mengen von Wasserstoff mit kaltem Wasser deuten auf einen zweiten Vorgang. Nach neueren Untersuchungen von Moissan[3]) werden die Carbide der Alkalien und des Magnesiums durch starke Hitze in Metall und Kohle zersetzt. Bei der Einwirkung des Magnesiums auf das Baryumcyanid wird nun durch die Reactionswärme die Masse zu intensiver Gluth gebracht, wodurch ein Theil des Baryumcarbids vielleicht in metallisches Baryum und Kohle gespalten wird. Wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme, dass das Baryumcarbid bei der hohen Temperatur noch beständig ist, dass aber durch die intensive Glühhitze ein Theil des noch nicht in Reaction getretenen Baryumcyanids in metallisches Baryum und Cyan gespalten wird, welch letzteres sodann gemäss oben erwähnten Versuchen von dem Magnesium unter Abscheidung von Kohle seines Stickstoffs beraubt wird. Eine dritte Annahme, die jedoch am wenigsten Berechtigung zu haben scheint, ist noch denkbar,

---

[1]) Vergl. Seite 9 u. 10.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. (1894) 5, 314.
[3]) Chem. Centralbl. (1898) 1, 494.

dass nämlich das Baryumcyanid durch das Magnesium primär unter Stickstoffentziehung in metallisches Baryum und Kohle gespalten wird. In jedem Fall muss ausser Kohle auch metallisches Baryum in dem Reactionsprodukt enthalten sein, welches mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung reagirt. Dass metallisches Baryum in dem Produkt vorhanden ist, wurde auf folgende Weise festgestellt. In einem erwärmten Porzellanmörser wurde eine Probe der durch die Umsetzung erhaltenen Stoffe unter starkem Druck anhaltend mit metallischem Quecksilber verrieben. Hierbei bildete das wenige noch vorhandene metallische Magnesium mit dem Quecksilber Magnesiumamalgam, in welchem die übrige Masse (Nitrid und Kohle) in Folge des innigen Zusammenreibens gleichmässig vertheilt war. Um nun das Amalgam aus der Masse abzusondern, wurde mit etwas Quecksilber verdünnt und das Ganze durch Leder gepresst. Das auf diese Weise gereinigte Amalgam enthielt neben Magnesium beträchtliche Mengen Baryum, denn in der durch Behandlung des Amalgams mit salzsäurehaltigem Wasser erhaltenen Flüssigkeit entstand auf Zusatz von Schwefelsäure ein reichlicher weisser Niederschlag von Baryumsulfat.

Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaction zu bekommen, wurde eine grosse Anzahl quantitativer Bestimmungen der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Acetylen- und Ammoniakmengen ausgeführt. Aus der entwickelten Ammoniakmenge konnte auf den Grad der Gesammtumsetzung geschlossen werden, während durch die Bestimmung des Acetylens festgestellt wurde, in welchem Grade die Reaction im Sinne der angeführten Gleichung (S. 3) unter Bildung von Carbid verlaufen war. Es ergab sich, dass die erhaltene Ammoniakmenge der theoretischen ziemlich nahe kam, und zwar betrug die Ausbeute im Mittel 95 % der berechneten Menge. Die Acetylenmengen zeigten dagegen grosse Schwankungen. Die Ausbeute an Acetylen betrug, je nach den Bedingungen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, 50—80 % der auf Grund der angeführten Gleichung berechneten Menge.[1]) Die Acetylen- und Ammoniakbestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

[1]) Vergl. die auf S. 8 angeführten Analysen.

a) Acetylenbestimmung. — Die Bestimmung des Acetylens auf gasometrischem Wege konnte nicht mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden wegen der Absorbirbarkeit des Acetylens durch alle wässrigen Absperrflüssigkeiten. Die titrimetrische Bestimmung nach Chavastelon[1]) konnte wegen der gleichzeitigen Ammoniakentwicklung ebenfalls nicht mit Vortheil benutzt werden. Die Bestimmung geschah deshalb gewichtsanalytisch auf folgende Weise. Eine abgewogene Menge des gepulverten und gut gemischten Reactionsproduktes wurde in einem Mörser rasch mit der 5- bis 6fachen Menge reinsten Seesandes gemengt[2]) und in einen trocknen Fractionirkolben gegeben, an welchen 2 Absorptionsflaschen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung angeschlossen waren. Durch vorsichtiges Zuträufeln von Wasser entstand eine ruhige Gasentwicklung und wurde das Acetylen unter Bildung eines braunrothen Niederschlages, $C_2Cu_2.H_2O$, völlig von der Kupferlösung absorbirt. Der Rest der Gase wurde durch längeres Kochen der Mischung mit wenig Wasser vollständig ausgetrieben. Der entstandene Niederschlag wurde sodann durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen abfiltrirt, zuerst mit Ammoniak ausgewaschen, bis in dem Filtrat kein Kupfer mehr nachzuweisen war, sodann mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und gewogen. Die gleichmässige Zusammensetzung des Niederschlages $C_2Cu_2.H_2O$ wurde durch fortlaufende Kupferbestimmungen controllirt.

b) Ammoniakbestimmung. — Bei der Bestimmung des Ammoniaks war die Einrichtung des Apparates und die Ausführung der Analyse dieselbe wie bei der Acetylenbestimmung mit dem Unterschiede natürlich, dass statt Kupferchlorürlösung überschüssige $^1/_2$-normale Salzsäure vorgelegt wurde. Der Ueberschuss der Säure wurde dann mit $^1/_2$-normaler Natronlauge zurücktitrirt.

Um zu sehen, ob der Verlauf der Reaktion bei Anwendung eines Ueberschusses von Magnesium einerseits oder Ba-

[1]) Chem. Centralbl. 1897, 2, 540.

[2]) Eine Verdünnung der Masse mit einem indifferenten Mittel machte sich nöthig durch die allzuheftige Einwirkung von wenig Wasser auf dieselbe, welche, wie bereits früher erwähnt, fast immer unter Feuererscheinung vor sich geht.

ryumcyanid andererseits sich wesentlich ändere, wurden die entsprechenden Mischungen unter sonst gleichen Bedingungen wie früher bis zur Reaction erhitzt und in dem Produkt die mit Wasser entwickelte Acetylen- und Ammoniakmenge bestimmt. Es zeigte sich, dass das Verhältniss der Acetylenmenge zur Ammoniakmenge kaum verschieden war von demjenigen, welches bei Anwendung des der Gleichung entsprechenden Mischungsverhältnisses sich ergab. Die Umsetzung wird also durch überschüssigen Zusatz des einen oder anderen Bestandtheils nicht beeinflusst, abgesehen von der theilweisen Spaltung des Baryumcyanides in metallisches Baryum und Cyan durch die starke Hitze.

Nicht ohne Einfluss war dagegen die Reactionstemperatur. Wurde dieselbe bei der Umsetzung nach Möglichkeit niedrig gehalten[1]), so enthielt das Einwirkungsprodukt zwar dieselbe Nitridmenge, dagegen eine beträchtlich grössere Carbidmenge, als wenn die Temperatur eine höhere war. Im ersteren Falle war wenig Kohle und metallisches Baryum entstanden, im letzteren Falle bedeutend mehr, worauf schon die dunklere Farbe des Produktes hinwies. Es ist deshalb, um eine gute Ausbeute an Carbid zu erhalten, rathsam, den Tiegel nur mit einer kleinen, schwach leuchtenden Flamme zu erwärmen und dieselbe sofort zu entfernen, wenn die Einwirkung beginnt.

Zum Belege vorstehender Ausführungen seien von den zahlreichen quantitativen Bestimmungen der durch Wasser aus dem Einwirkungsprodukt entwickelten Acetylen- und Ammoniakmengen nachstehende Grenzanalysen mitgetheilt. Dieselben sind auf wasserfreies Cyanid und die der Gleichung $Ba(CN)_2 + 3\,Mg = BaC_2 + Mg_3N_2$ entsprechenden Zahlenwerthe berechnet, und zwar für 1 Grm. des Reactionsproduktes.

a) Die Temperatur wurde bei der Umsetzung auf die oben angegebene Weise nach Möglichkeit niedrig gehalten und die Flamme nach Eintritt der Reaction entfernt. Es wurde bei zwei Versuchen gefunden:

---

[1]) Zu diesem Zwecke wurde die Mischung in langer flacher Schicht in einem eisernen Rohr vertheilt und im Wasserstoffstrom das eine Ende bis zur eintretenden Reaction erhitzt, worauf unter mässiger Glüherscheinung die Einwirkung bis an das andere Ende fortschritt.

a) $C_2Cu_2 . H_2O$ 0,5104 = 79,20 %
NH_3 0,1232 = 94,84 „
b) $C_2Cu_2 . H_2O$ 0,5158 = 80,04 „
NH_3 0,1228 = 94,53 „.

b) Die Mischung wurde stark erhitzt und nach Eintritt der Reaction noch 5 Minuten lang mit der stärksten, mittelst eines Teclubrenners zu erzielenden Flamme geglüht. Es wurde bei zwei Versuchen gefunden:

a) $C_2Cu_2 . H_2O$ 0,3278 = 50,87 %
NH_3 0,1246 = 95,92 „
b) $C_2Cu_2 . H_2O$ 0,3359 = 52,12 „
NH_3 0,1241 = 95,53 „.

Nach vorstehenden Untersuchungen darf man schliessen, dass die Einwirkung des Magnesiums auf Baryumcyanid nach den folgenden Gleichungen verläuft:

1. $Ba(CN)_2 + 3\,Mg = BaC_2 + Mg_3N_2$,
2a. $Ba(CN)_2 = Ba + (CN)_2$,
2b. $(CN)_2 + 3\,Mg = Mg_3N_2 + 2\,C$.

Und zwar findet die Umsetzung vorherrschend nach der ersten Gleichung statt, während mit steigender Temperatur die Umsetzung im Sinne der beiden anderen Gleichungen zunimmt. Jedoch wird selbst bei den höchsten, unter Anwendung eines Teclubrenners erreichbaren Temperaturen die Carbidbildung nicht aufgehoben, sondern höchstens auf die Hälfte der nach der Hauptumsetzungsgleichung theoretisch berechneten Ausbeute erniedrigt.

2. und 3. Calcium- und Strontiumcyanid gegen Magnesium. — Calcium- und Strontiumcyanid zeigen ein im Wesentlichen gleiches Verhalten wie Baryumcyanid. Als Hauptprodukt bilden sich wieder Magnesiumnitrid und Calciumcarbid, bezw. Strontiumcarbid. Nebenbei entstehen metallisches Calcium, bezw. Strontium und Kohle. Diese sind jedenfalls auch hier dadurch entstanden, dass in Folge der hohen Reactionstemperatur ein Theil des Cyanids in Metall und Cyan gespalten wird und das Magnesium letzterem den Stickstoff unter Kohleabscheidung entzieht.

4. Magnesiumcyanid gegen Magnesium. — Das zu den Untersuchungen benöthigte Magnesiumcyanid konnte rein

in fester Form nicht erhalten werden. Nach dem von Schulz[1]) angegebenen Verfahren erhält man zwar eine wässrige Lösung des Cyanides, allein dieselbe zersetzt sich bereits beim Eindampfen. Dasselbe Ergebniss lieferte ein Versuch, das Magnesiumcyanid durch Umsetzung von Baryumcyanid mit Magnesiumsulfat herzustellen. Ein unreines Magnesiumcyanid wird dagegen erhalten, wenn man Magnesiumferrocyanid [$Mg_2Fe(CN)_6$] glüht. Letzteres zersetzt sich dabei im Wesentlichen unter Entwicklung von Stickstoff in Magnesiumcyanid und Kohlenstoffeisen:

$$Mg_2Fe(CN)_6 = 2Mg(CN)_2 + FeC_2 + N_2.$$

Dieses Gemenge von Cyanid und Kohlenstoffeisen wurde nun als Ersatz für das reine Cyanid angewandt.

Da auf Grund der mit Baryumcyanid erhaltenen Umsetzung anzunehmen war, dass die Reaction im Wesentlichen nach der Gleichung verlaufe:

$$[2Mg(CN)_2 + FeC_2] + 3Mg_2 = 2Mg_3N_2 + 2MgC_2 + FeC_2,$$

wurden 11,6 Grm. des eisenhaltigen Magnesiumcyanides mit 7,3 Grm. Magnesiumpulver gemischt und mit schwacher Flamme im Nickeltiegel unter Luftabschluss erhitzt. Nach kurzer Zeit trat die Reaction unter starkem Erglühen der Mischung ein. Das Einwirkungsprodukt stellte eine schwarze Masse dar, nach der qualitativen Untersuchung aus metallischem Magnesium, Kohle, Magnesiumnitrid, Magnesiumcarbid und Kohlenstoffeisen bestehend. Während das Magnesiumnitrid in beträchtlicher Menge vorhanden war, war die Menge des Magnesiumcarbids nicht diejenige, welche auf Grund der oben angeführten Umsetzungsgleichung erwartet werden konnte, sondern in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Magnesiumcarbids eine beträchtlich geringere. Es ist nämlich das Magnesiumcarbid, gemengt mit Kohle und Magnesiummetall, zuerst von Moissan[2]) vor Kurzem dargestellt worden durch Ueberleiten von Acetylen über schwach erhitztes Magnesiumpulver. Dasselbe zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen leicht in metallisches Magnesium und Kohle, was auch der Grund ist, dass das Magnesiumcarbid nicht wie Calciumcarbid im elektrischen Ofen dargestellt werden kann. Es ist daher auch hier anzunehmen, dass das

[1]) Dies. Journ. (1856) 68, 257 u. 260.
[2]) Chem. Centralbl. (1898) 1, 494.

Vorhandensein von viel Kohle und Magnesiummetall neben wenig Carbid die Folge einer Zersetzung des primär entstandenen Magnesiumcarbides durch Hitze ist. Dies wird bestätigt einerseits durch das Verhalten der Masse beim andauernden starken Glühen, wobei alles Carbid zerstört wird, andererseits durch die Thatsache, dass die Masse bei möglichst niedrig gehaltener Reactionstemperatur bedeutend reicher ist an Magnesiumcarbid als bei höherer Temperatur. Die Ausbeute an Carbid ist jedoch stets eine verhältnissmässig geringe, weil selbst bei möglichst niedriger Temperatur die durch die Umsetzung bewirkte Hitze einen nicht unbeträchtlichen Theil des Magnesiumcarbides in Magnesiummetall und Kohle spaltet.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Magnesiumcyanid wird daher durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $Mg(CN)_2 + 3Mg = MgC_2 + Mg_3N_2$
2. $MgC_2 = Mg + 2C$.

5. Kaliumcyanid gegen Magnesium. — Im Nickeltiegel wurde bei Luftabschluss eine Mischung von 13 Grm. Kaliumcyanid mit 7,3 Grm. Magnesiumpulver mit einem Bunsenbrenner zur mässigen Rothgluth erhitzt und kurze Zeit darin erhalten. Die Umsetzung findet hierbei ohne sichtbare Einwirkung statt. Erhitzt man zu schwach, so bleibt die Masse unverändert, denn die stickstoffentziehende Wirkung des Magnesiums äussert sich erst bei anfangender Rothgluth. Das Reactionsprodukt stellt eine graubraune Masse dar, die auf Wasser geworfen eine stürmische Gasentwicklung hervorruft und beim Behauchen den intensiven Geruch nach Ammoniak und den dem gewöhnlichen, nicht reinen Acetylen anhaftenden charakteristischen Geruch verbreitet. Wenige Tropfen Wasser bringen die Masse zur Entzündung, sodass sie abbrennt. Auch hier ergab die Analyse des Gases die Anwesenheit von Ammoniak, Acetylen und Wasserstoff. In der wässrigen Lösung des Zersetzungsproduktes war neben unzersetztem Cyanid eine grosse Menge Kaliumhydroxyd enthalten, während der Rückstand aus Magnesiumhydroxyd und Kohle bestand. Die Bildung grösserer Mengen von Acetylen und Ammoniak beim Behandeln mit Wasser und gleichzeitig diejenige von Kalium- und Magnesiumhydroxyd machen es wahrscheinlich, dass die Hauptreaction im gleichen Sinne wie bei Baryumcyanid verläuft. Da nach weiteren

Untersuchungen stets nebenher eine beträchtliche Menge Kohle und metallischen Kaliums[1]) gebildet wird und nach neueren Angaben von Moissan[2]) das Kaliumcarbid in der Hitze sehr leicht zersetzt wird, so muss angenommen werden, dass diese beiden Stoffe durch secundäre Zersetzung des primär entstandenen Kaliumcarbids durch Hitze entstanden sind.

Der Verlauf der Reaction darf daher durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

1. $$\begin{matrix} K-C\equiv N \\ K-C\equiv N \end{matrix} + 3Mg = \begin{matrix} K-C \\ \| \\ K-C \end{matrix} + N_2Mg_3$$

2. $$K_2C_2 = 2K + 2C.$$

Eine Trennung des Carbides von dem Nitrid war hier ebenso wie bei Baryumcarbid und Magnesiumnitrid nicht möglich, denn das Kaliumcarbid ist gegen Wasser noch empfindlicher als das Baryumcarbid.

Wie bei dem Baryumcyanid übt auch hier das Mischungsverhältniss von Kaliumcyanid und Magnesium auf die Umsetzung keinen wesentlichen Einfluss aus, um so mehr dagegen die Temperatur. Die Menge des gebildeten Magnesiumnitrids bleibt dabei ungefähr dieselbe, ob die Mischung schwach oder stark geglüht wird, jedoch wird schon bei der eben zur Einwirkung erforderlichen möglichst niedrig gehaltenen Temperatur ein beträchtlicher Theil des zunächst entstandenen Kaliumcarbids in Kalium und Kohle gespalten. Die Spaltung des Kaliumcarbids nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, wie durch dahin zielende Versuche bewiesen wurde. Bei sehr starkem, anhaltendem Glühen wird sämmtliches primär gebildetes Kaliumcarbid in Kohle und Kaliummetall gespalten, welch letzteres allmählich in Dampfform aus dem Tiegel entweicht und an der Luft verbrennt.

6. **Natriumcyanid gegen Magnesium.** — Das Verhalten des Natriumcyanids gleicht in allen Punkten dem des Kaliumcyanids. Das Einwirkungsprodukt besteht also vorwiegend aus Magnesiumnitrid, neben welchem noch Natriumcarbid, bezw. metallisches Natrium und Kohle vorhanden sind.

---

[1]) In der Masse konnte durch Extraction mit Quecksilber leicht eine beträchtliche Menge metallischen Kaliums nachgewiesen werden.

[2]) Chem. Centralbl. (1898) **1**, 494.

7. Zinkcyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 5,87 Grm. Zinkcyanid mit 3,65 Grm. Magnesiumpulver wurde bei Luftabschluss im Nickeltiegel erhitzt. Nach längerem, starkem Erhitzen erfolgte unter schwacher Verpuffung eine Einwirkung, infolge deren die Masse in lebhaftes Glühen gerieth. Das Reactionsprodukt bestand vorwiegend aus Magnesiumnitrid, metallischem Zink (welches zum Theil in grösseren Kügelchen vorhanden war) und Kohle nebst Spuren Magnesiumcarbid. Bei dem Zusammenbringen der Masse mit Wasser entwickelte sich eine bedeutende Menge Ammoniak neben Spuren Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von wenig Magnesiumcarbid herrührend. Der nach der Behandlung mit Wasser verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Methylenjodid geschlämmt. Die spezifisch leichteren Bestandtheile, Magnesiumhydroxyd und freie Kohle, wurden hierdurch von dem schwereren Antheil getrennt. Letzterer bestand aus metallischem Zink und geringen Mengen eines schwarzen Pulvers, welches sich bei der Behandlung mit Salzsäure als kohlenstoffhaltiges Zink erwies.

Da das Zinkcyanid erst beim starken Glühen zersetzt wird[1]), darf angenommen werden, dass die Einwirkung des Magnesiums auf dasselbe fast nur primär verläuft. Durch die bei der Reaction entstehende starke Erhitzung wird ein kleiner Theil des Zinks verdampft, worauf die schwache Verpuffung wohl zurückzuführen ist.

Aus den angeführten Thatsachen ist ersichtlich, dass die Einwirkung im Wesentlichen nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$Zn(CN)_2 + 3Mg = Zn + 2C + Mg_3N_2.$$

8. Cadmiumcyanid gegen Magnesium. — Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Cadmiumcyanid verläuft in der Hauptsache ebenso wie bei Zinkcyanid, nur mit dem Unterschiede, dass zur Einwirkung kein so starkes Erhitzen wie bei diesem erforderlich ist, sondern die Reaction schon bei etwas niedrigerer Temperatur vor sich geht und etwas heftiger verläuft. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass das Cadmiumcyanid, wie nachstehende Versuche erweisen, beim

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 109.

Erhitzen nicht ganz so beständig ist wie das Zinkcyanid und das Magnesium deshalb schon bei niedrigerer Temperatur darauf einwirkt. Es darf daher angenommen werden, dass auch hier die Einwirkung im Wesentlichen ebenfalls primär verläuft und zwar vorherrschend im Sinne der Gleichung:

$$Cd(CN)_2 + 3Mg = Cd + 2C + Mg_3N_2.$$

Da das entstandene metallische Cadmium in der Hitze leichter verdampft wie das metallische Zink, so ist dadurch die etwas stärkere Verpuffung erklärt.

Die erwähnte Zersetzung des Cadmiumcyanids beim Erhitzen wurde folgendermassen näher untersucht. Ein an einem Ende zugeschmolzenes enges Verbrennungsrohr aus schwerschmelzbarem Glase wurde mit dem Cyanid gefüllt, sodann am offenen Ende ausgezogen und derart gebogen, dass die beim Erhitzen entweichenden Gase über Quecksilber in einem Messrohre aufgefangen werden konnten. Das gefüllte Rohr wurde in einen Verbrennungsofen gelegt und erhitzt. Die Temperaturen wurden gemessen mit dem thermo-elektrischen Pyrometer nach Le Chatelier, nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]) hergestellt von W. C. Heraeus in Hanau und Keiser und Schmidt in Berlin. Die eine Löthstelle des Thermoelementes befand sich am geschlossenen Ende eines längeren, schwer schmelzbaren Porzellanrohres. In diesem war der eine Metalldraht durch ein dünneres Porzellanrohr geführt und so vom anderen getrennt. Das äussere Porzellanrohr führte mit seinem geschlossenen Ende durch eine Durchbohrung einer Kachel des Verbrennungsofens und lag auf dem in demselben befindlichen Verbrennungsrohr auf. Die Zersetzung des Cadmiumcyanides begann langsam bei 200° unter schwacher Gasentwicklung. Dieselbe steigerte sich allmählich und war zwischen 450° und 550° sehr lebhaft, liess dann langsam nach und hörte bei 650° auf. Das sich entwickelnde Gas bestand anfangs nur aus Cyan, beim stärkeren Erhitzen war demselben etwas Stickstoff beigemengt. Die Menge des letzteren war jedoch eine sehr geringe. Der Rückstand im Verbrennungsrohr bestand aus metallischem Cadmium mit wenig Kohle.

---

[1]) S. Holborn und Wien, Ann. Phys. (1892) N.F. 47, 107—134.

9. Nickelcyanür gegen Magnesium. — Eine Mischung von 5,55 Grm. Nickelcyanür mit 3,65 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit schwacher Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine heftige Reaction. Unter schwacher, explosionsartiger Verpuffung und unter Funkensprühen gerieth die Masse in lebhaftes Erglühen. Das schwarze Reactionsprodukt besteht im Wesentichen aus Magnesiumnitrid und Kohlenstoffnickel, neben welchen noch metallisches Nickel, Kohle und Spuren von Magnesiumcarbid vorhanden sind.

Zur richtigen Beurteilung der Vorgänge muss man das Verhalten des Nickelcyanürs beim Erhitzen für sich berücksichtigen. Dasselbe wird beim Glühen zersetzt unter Entwicklung von Cyan und Stickstoff und hinterlässt ein Gemenge von metallischem Nickel und Kohlenstoffnickel.[1]) Zu dieser Zersetzung ist ein stärkeres Erhitzen erforderlich. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die erste Einwirkung des Magnesiums unter Abspaltung des Stickstoffs vom Nickelcyanür verläuft. Der weitere Verlauf der Reaction wird infolge der hohen Reactionstemperatur zum Theil secundär erfolgen, worauf ja auch die schwache Explosionswirkung hindeutet. Dieselbe erklärt sich durch das plötzliche Freiwerden von Cyan und Stickstoff, welche durch die Zersetzung des Cyanides entstehen.

Der Hauptsache nach wird die Reaction durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$Ni(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + NiC_2.$$

10. Kobaltcyanür gegen Magnesium. — Kobaltcyanür verhält sich beim Erhitzen mit Magnesium ebenso wie das Nickelcyanür, es liefert also ebenfalls in der Hauptsache Magnesiumnitrid und Kohlenstoffkobalt nach der Gleichung:

$$Co(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + CoC_2.$$

11. Bleicyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 6,47 Grm. Bleicyanid mit 1,82 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine explosionsartige Verpuffung unter starkem Erglühen der Masse. Es traten dabei

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 111.

dichte Bleidämpfe aus dem Tiegel hervor, die sich an der Luft oxydirten und als Bleioxyd niederfielen. Das Reactionsprodukt bestand aus einer schwarzen Masse, die mit Wasser heftig Ammoniak entwickelte, also beträchtliche Mengen Magnesiumnitrid und ausserdem hauptsächlich noch metallisches Blei, letzteres zum Theil zu grösseren Kügelchen zusammengeschmolzen, enthielt. In geringen Mengen war noch Kohlenstoffblei vorhanden und Spuren von Magnesiumcarbid.

Die Einwirkung des Magnesiums verläuft hier im Wesentlichen primär, indem dasselbe dem Cyanid den Stickstoff entzieht unter Hinterlassung von metallischem Blei und Kohle. Weil das Bleicyanid sich beim starken Glühen unter Entwicklung von Cyan und Stickstoff zersetzt und ein Gemenge von metallischem Blei, Kohle und Kohlenstoffblei hinterlässt[1]), so wird durch die bei der ersten (primären) Einwirkung des Magnesiums entstehende starke Erhitzung ein Theil des noch unzersetzten Cyanids in dem angeführten Sinne plötzlich zerlegt, woraus sich auch die Explosionswirkung erklärt, welche durch die Verdampfung des Bleies noch wesentlich erhöht wird. Das Magnesium wirkt sodann secundär auf die entstandenen Gase, den Stickstoff direct bindend und dem Cyan denselben unter Kohleabscheidung entziehend. Die primäre Einwirkung dürfte aber immerhin überwiegen, da das Bleicyanid sich erst beim starken Glühen zersetzt.

Die Reaction verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne der Gleichung:

$$Pb(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + Pb + 2C.$$

12. Kupfercyanür gegen Magnesium. — Ein Gemenge von 4,48 Grm. Kupfercyanür mit 1,85 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel unter Abschluss der Luft mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte unter starkem Erglühen der Masse eine sehr heftige, explosionsartige Einwirkung, wodurch ein Theil des Tiegelinhaltes herausgeschleudert wurde und an der Luft verbrannte. Das im Tiegel zurückgebliebene Einwirkungsprodukt bestand vorwiegend aus Magnesiumnitrid, metallischem Kupfer und Kohle mit kohlenstoffhaltigem Kupfer und aus Spuren von Magnesium-

[1]) Kugler, Ann. Chem. (1848) **66**, 65.

carbid. Bei der Behandlung mit Wasser entwickelten sich bedeutende Mengen Ammoniak nebst Spuren von Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von wenig Magnesiumcarbid herrührend. Der nach der Behandlung mit Wasser bleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen mit Methylenjodid geschlämmt, wodurch das durch die Zersetzung des Nitrids und Carbids entstandene Magnesiumhydroxyd und die Kohle von dem noch vorhandenen schweren Antheil getrennt wurden. Derselbe bestand vorwiegend aus metallischem Kupfer (in kleineren und grösseren Kügelchen) gemengt mit einem schwarzen, schweren Pulver, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure sich unter reichlicher Abscheidung von flockiger Kohle löste, also aus kohlenstoffhaltigem Kupfer bestand.

Da das Kupfercyanür leicht schmilzt und in Folge dessen mit dem Magnesium in sehr innige Berührung kommt, wird die Reaction schon durch eine sehr kleine Flamme hervorgerufen und ist rasch beendigt. Dieselbe ist folgendermaassen zu erklären. Das Magnesium wird zunächst unter Stickstoffentziehung auf das Kupfercyanür einwirken. Bei der Reaction wird aber eine so bedeutende Wärme erzeugt, dass das noch vorhandene Kupfercyanür ziemlich rasch in metallisches Kupfer und Cyan gespalten wird. Die plötzliche Entstehung des letzteren verursacht dann die heftige Explosionswirkung. Dieselbe ist hier eine etwas schwächere, wie bei dem später zu besprechenden Silbercyanid, weil zur vollständigen Zersetzung des Kupfercyanürs[1]) eine höhere Temperatur erforderlich ist, als zu der des Silbercyanids, in Folge dessen die Gasentwicklung etwas langsamer erfolgt.

Es konnte nämlich nach dem unter Cadmiumcyanid (S. 13) näher beschriebenen Verfahren festgestellt werden, dass sich ein kleiner Theil des Kupfercyanürs bei 350° zersetzte unter Entwicklung sehr geringer Mengen Cyan. Die eigentliche Zersetzung des Cyanürs begann jedoch langsam erst bei 700°, und konnte die zur völligen Zersetzung erforderliche Temperatur im Verbrennungsofen nicht erreicht werden. (Ueber die Zersetzungstemperatur des Silbercyanids vgl. S. 18.)

---

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) **73**, 114.

Dass die Einwirkung des Magnesiums auf das Kupfercyanür der Hauptsache nach secundär verläuft, dürfte nach den obigen Ausführungen kaum zweifelhaft sein, um so weniger als schon die niedrigste zur Reaction erforderliche Temperatur genügt, um das Kupfercyanür wenigstens theilweise in seine Bestandtheile zu zerlegen.

Aus den angeführten Gründen geht hervor, dass die Einwirkung wesentlich nach den folgenden Umsetzungsgleichungen verläuft:

Erste Einwirkung:

$$Cu_2(CN)_2 + 3\,Mg = 2\,Cu + 2\,C + Mg_3N_2.$$

Zweite Einwirkung:

a) $Cu_2(CN)_2 = 2\,Cu + (CN)_2$

b) $(CN)_2 + 3\,Mg = Mg_3N_2 + 2\,C.$

13. Silbercyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 3,35 Grm. Silbercyanid mit 0,93 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine äusserst heftige, explosionsartige Einwirkung, bei welcher fast der gesammte Tiegelinhalt herausgeschleudert wurde. Die im Tiegel zurückgebliebene schwarze Masse enthielt nach der qualitativen Prüfung ausser bedeutenden Mengen Magnesiumnitrid noch Kohle, metallisches Silber, wenig Kohlenstoffsilber und Spuren von Magnesiumcarbid. Beim Befeuchten mit Wasser entweichen unter starker Erhitzung reichliche Mengen von Ammoniak und daneben sehr geringe Mengen von Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von Spuren Magnesiumcarbid herrührend. Zur näheren Untersuchung des Einwirkungsproduktes wurde dasselbe nach dem Behandeln mit Wasser mit verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch das überschüssige Magnesium und Magnesiumhydroxyd in Lösung gingen. Der ungelöste Rest wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Methylenjodid geschlämmt, wodurch die leichtere Kohle von dem schweren Antheil getrennt werden konnte. In dem letzteren waren in vorwiegender Menge kleine und grössere, glänzende Silberkügelchen neben einem schwarzen, schweren Pulver zu erkennen. Letzteres wurde durch Beuteln von den Silberkügelchen getrennt und erwies sich beim Behandeln mit ver-

dünnter Salpetersäure als Kohlenstoffsilber, denn es löste sich unter reichlicher Abscheidung von flockiger Kohle zu Silbernitrat auf.

Da das Silbercyanid zu seiner Zersetzung in Silber und Cyan eine verhältnissmässig hohe Temperatur erfordert, so fragt es sich, ob das Magnesium direct auf das Silbercyanid unter Stickstoffentziehung einwirkt oder indirect auf das durch die Hitze abgespaltene Cyan oder ob beide Vorgänge neben einander stattfinden. Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche zeigten, dass es nicht möglich ist, durch vorsichtiges, allmählich gesteigertes Erhitzen der Mischung Cyangas zu erhalten; entweder bleibt die Masse vollkommen unzersetzt, oder aber es erfolgt die oben geschilderte heftige Einwirkung. Dieses Verhalten berechtigt jedoch nicht zu der Behauptung, dass bei Eintritt der Reaction das Magnesium primär auf das Silbercyanid einwirkt, denn es ist auch denkbar, dass das Magnesium auf das erste im Entstehungszustande befindliche Cyan sofort einwirkt, während durch die Reactionshitze stets neue Mengen Cyan aus dem Cyansilber gebildet werden.

Diese Verhältnisse veranlassten eine besondere Untersuchung des Verhaltens des Silbercyanids beim Erhitzen. Wird dasselbe in der bei Cadmiumcyanid (vgl. S. 13) geschilderten Weise erhitzt, so erfolgt bei 220° eine lebhafte theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Cyan. Von hier ab ist eine weitere Zersetzung nicht zu bemerken; dieselbe beginnt erst wieder bei 600° unter langsamer Gasentwicklung, nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei 700° am lebhaftesten. Sie nimmt dann wieder ab und ist beendet bei 760°. Das von 600° an entwickelte Gas besteht aus Stickstoff mit sehr geringen Mengen Cyan. Der Rückstand ist Kohlenstoffsilber.[1])

Hiernach darf angenommen werden, dass das Magnesium nicht direct auf das Silbercyanid einwirkt, sondern indirect auf das durch die Hitze entstehende Cyan. Auch die Explosion, welche ja die Folge einer plötzlichen Gasentwicklung ist, rührt

---

[1]) Vergl. auch Liebig und Redtenbacher, Ann. Chem. (1841) 38, 129 und Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 81.

zum Theil von Cyan her, welches durch die hohe Temperatur sehr rasch aus dem Cyanid frei gemacht und vom Magnesium daher nicht vollständig zurückgehalten wird, zum Theil von Stickstoff, welcher neben Cyan durch Zersetzung des Silbercyanids entwickelt wird.

Nach vorstehenden Ausführungen verläuft die Einwirkung des Magnesiums auf Silbercyanid wesentlich nach folgenden Umsetzungsgleichungen:

1a. $2AgCN = 2Ag + (CN)_2$
1b. $4AgCN = 2Ag_2C + (CN)_2 + 2N$
2. $(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + 2C.$

Die geringen Mengen Magnesiumcarbid können nur durch Einwirkung des Magnesiums auf das frei gewordene Cyan entstanden sein.

14. Quecksilbercyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 6,31 Grm. Quecksilbercyanid mit 1,85 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine äusserst heftige explosionsartige Einwirkung. Unter plötzlichem starkem Erglühen des Tiegels wurde der grössere Theil des Tiegelinhaltes in Folge heftiger Gasentwicklung unter glänzender Feuererscheinung herausgeschleudert, während im Tiegel ein schwarzer Rückstand verblieb. Der letztere bestand aus einem Gemenge von Magnesiumnitrid und Kohle mit sehr wenig metallischem Quecksilber. Wird obiges Gemenge in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrome erhitzt, so verläuft die Einwirkung in gleicher Weise; es erfolgt eine lebhafte Verpuffung, wobei ein grosser Theil der Masse herausgeschleudert wird und an der Luft mit blendendem Lichte verbrennt. Der Rückstand in der Kugelröhre besteht wiederum aus Magnesiumnitrid und Kohle mit wenig metallischem Quecksilber, während die Röhre der ganzen Länge nach mit metallischem Quecksilber beschlagen ist. Erwärmt man die Mischung im Tiegel ganz gelinde, so dass der Boden desselben nicht glühend wird, so wird das Quecksilbercyanid allmählich zerlegt in Quecksilber und Cyangas, welch letzteres entweicht, ohne dass das Magnesium darauf einwirkt. Die Reaction beginnt erst, sobald an irgend einer Stelle ein Magnesiumtheilchen anfängt zu glühen, erst dann

hat dasselbe die Fähigkeit, auf das frei gewordene Cyan einzuwirken unter Bildung von Magnesiumnitrid und Abscheidung von Kohle. Dieser Vorgang verläuft aber unter grosser Wärmeentbindung, wodurch derselbe ohne weitere äussere Wärmezufuhr zu Ende geführt wird. Die Reactionswärme ist hinreichend, das zumeist noch unzersetzte Quecksilbercyanid in Cyan und Quecksilber zu spalten, welch letzteres in Dampfform neben unverändertem Cyan entweicht und die heftige explosionsartige Einwirkung verursacht.

Obiges Verhalten zeigt, dass die stickstoffentziehende Einwirkung des Magnesiums nicht direct auf Quecksilbercyanid erfolgt, sondern auf das Cyan, welches durch die Reactionswärme aus dem Quecksilbercyanid frei gemacht wird, nach den Gleichungen:

1. $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$
2. $(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + 2C$.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Untersuchung der Einwirkung von Magnesium auf Cyanide lieferte folgende allgemeine Ergebnisse:

I. Zunächst scheiden sich die Cyanide nach ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Magnesium in drei Gruppen:

1. Die bei Rothgluth beständigen Cyanide, $Ba(CN)_2$, $Ca(CN)_2$, $Sr(CN)_2$, $Mg(CN)_2$, KCN und NaCN, reagiren mit Magnesium im Anfange der Rothgluth ohne Explosion unter keiner, resp. verhältnissmässig schwacher Verpuffung und unter lebhaftem Erglühen. Das Reactionsprodukt besteht im Wesentlichen aus Magnesiumnitrid und Metallcarbid.

2. Die bei Rothgluth sich zersetzenden Cyanide, $Zn(CN)_2$, $Cd(CN)_2$, $Ni(CN)_2$, $Co(CN)_2$, $Pb(CN)_2$ und $Cu_2(CN)_2$, werden von Magnesium unter heftiger Glüherscheinung und schwacher Explosion zersetzt. Die wesentlichen Bestandtheile des Reactionsproduktes sind Magnesiumnitrid, Metall und Kohle.

3. Die schon unter Rothgluth sich zersetzenden Cyanide, AgCN und $Hg(CN)_2$, zerfallen zum grossen Theil zuerst in Metall und Cyan, auf welches das Magnesium einwirkt unter heftiger Explosion und starkem Erglühen. Der Rückstand enthält neben Metall und Kohle wieder Magnesiumnitrid in be-

trächtlichen Mengen. Die Entstehung des Nitrids und die Abscheidung von Kohle ist hier durch Einwirkung von Magnesium auf das frei werdende Cyan zu erklären.

II. Die Bildung der Carbide aus den Cyaniden unter Entziehung des Stickstoffs durch Magnesium spricht dafür, dass in den obigen Carbiden die Kohlenstoffatome sich in gegenseitiger dreifacher Bindung befinden.

III. Aus der Bildung des Magnesiumcarbids aus Cyan, Cyanwasserstoff, den Nitrilen und Magnesiumcyanid geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass dieses Carbid, welches erst vor kurzem durch Einwirkung von Acetylen auf Magnesium hergestellt wurde, die Zusammensetzung $\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\!\!>\!Mg$ hat, denn es entwickelt ebenso wie die Carbide der Alkalien und alkalischen Erden mit Wasser Acetylen unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd.

IV. Durch die obigen Versuche wurden noch die neuerlichen Beobachtungen von Moissan bestätigt, dass die Carbide der Alkalimetalle, wie dasjenige des Magnesiums durch die Hitze zersetzt werden in Metall und Kohle.

V. Beim Erhitzen von Magnesium mit Cyaniden ist der Verlauf der Einwirkung um so heftiger, je leichter zersetzlich das Cyanid durch Hitze ist. Er ist bei Kaliumcyanid äusserlich kaum bemerkbar und steigt bis zur heftigen Explosion bei Quecksilbercyanid. Soweit das Cyanid durch die Hitze sich nicht in Metall und Cyan zersetzt, findet die Einwirkung nach der Gleichung statt:

$$\begin{matrix} M-C\equiv N \\ M-C\equiv N \end{matrix} + Mg_3 = \begin{matrix} M-C \\ \| \\ M-C \end{matrix} + N_2Mg_3.$$

Leicht zersetzliche Carbide, wie diejenigen der Alkalimetalle und auch des Magnesiums, liefern dann in zweiter Linie Metall und Kohle nach der Gleichung:

$$M_2C_2 = M_2 + C_2.$$

Wird durch die steigende Temperatur das Cyanid theilweise oder ganz in Metall und Cyan gespalten, so tritt die heftige Einwirkung des Magnesiums auf Cyan ein unter ent-

sprechender Bildung von Magnesiumnitrid und Abscheidung von Kohle nach der Gleichung:

$$(CN)_2 + 3Mg = Mg_3N_2 + 2C.$$

Metall und Kohle entstammen also bei Einwirkung des Magnesiums auf unzersetztes Cyanid der Spaltung des Carbids, auf durch Hitze zersetztes Cyanid, das Metall dem Cyanid und die Kohle der Einwirkung des Magnesiums auf Cyan (vergl. S. 10 u. 11 und S. 17, 19 u. 20).

Zur Chemie des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski.

Durch verschiedene dringende Arbeiten in Anspruch genommen, bin ich jetzt erst in der Lage, auf Herrn Bode's[1]) Erwiderung einzugehen.

Ich darf die einleitenden Bemerkungen des Herrn Bode, welche sich auf die Zusammensetzung von rohen Pflanzenextracten event. ihre Complicirtheit, von der augenscheinlich vor Bode Niemand etwas gewusst hat, ohne der Beschuldigung wichtigen Argumenten eines Gegners ausweichen zu wollen — umgehen. Herr Bode strebte zur Isolirung eines Körpers, der „den sämmtlichen grünen Farbstoff enthält", und fand einen solchen im Chlorophyllan, oder richtiger, er wiederholte die Arbeiten von Hoppe-Seyler und Tschirch und glaubte im Chlorophyllan einen Körper gefunden zu haben, dessen chemische und physikalische Eigenschaften die Garantie der Einheitlichkeit lieferten. Ich selbst hingegen schloss mich der neueren Ansicht von Tschirch und von Schunck an, nach welcher Chlorophyllan kein einheitliches Produkt ist und, dass dasselbe daher für die Erkenntnis der Chlorophyllchemie von keinem weiteren Interesse sein kann, obwohl das Studium des Körpergemisches, genannt „Chlorophyllan", Hoppe-Seyler zu

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 488.

einer geistreichen Auffassung der Constitution des Chlorophylls (als Lecithin) geführt hat.

Wenn demnach von Jemandem unternommen wird, von Chlorophyllan wiederum als von einem chemischen Individuum zu sprechen, so darf man von ihm Beweise für solche Behauptung erwarten. Herr Bode trat für Chlorophyllan von Neuem ein, hat aber in keiner Weise zu beweisen gesucht, dass er dazu gerechtfertigt ist; er beschränkte sich auf die Wiederholung alter Versuche und irrthümlicher Behauptungen. Darin lag aber keineswegs der Grund, warum ich mich gegen die Bode'sche Dissertation wandte. Dieselbe enthält falsche Deutungen zum Theil richtiger Experimente und überdies neue Vorschläge zu einer, wie ich zu zeigen mich bestrebte, vollständig unhaltbaren Nomenclatur in der Chlorphyllchemie. Diese Einwände, wenn möglich, noch klarer zu machen, ist der Zweck des vorliegenden Aufsatzes.

Wie bekannt, schlägt Herr Bode vor, die 5 Bänder, welche von Chlorophyllanlösungen gezeigt werden, als Chlorophyllbänder zu bezeichnen und ich meinerseits halte diesen Vorschlag für ganz verfehlt, da unverändertes Chlorophyll eben nur 3 Bänder in der Region des Spectrums, in welche die 5 Chlorophyllanbänder zu liegen kommen, zeigt. Nun behauptet aber Herr Bode, dass Rohchlorophyll-Lösungen 8 Bänder aufweisen, von denen 5 dem Chlorophyll und 3 dem Xanthophyll zugeschrieben werden, was absolut unrichtig ist und sich nur unter der Annahme erklären lässt, dass Bode stets mit bereits veränderten Chlorophyll-Lösungen arbeitete, deren spectroskopisches Verhalten in der That demjenigen des Chlorophyllans, wie dies ja längst bekannt ist, äusserst ähnlich ist. Stellt man sich aber Chlorophyll-Lösungen aus möglichst säurefreiem Material dar und unterwirft dieselben der Kraus'schen Reinigungsmethode, so beobachtet man, dass im weniger brechbaren Theil des Spectrums (zwischen B und F) nur 4 Bänder wahrzunehmen sind, wobei in der Regel das vierte Band schwächer erscheint als dasselbe Band in nicht nach Kraus'scher Methode gereinigten Lösungen. Aber auch Lösungen, die keinem Reinigungsverfahren unterworfen werden, zeigen, wenn richtig hergestellt, das 4. Band schwächer als das 3. und erst nach längerem Stehen, durch die Wirkung der

Pflanzensäuren verursacht, wird das 4. Band dunkler als das 3. Demnach sagte ich in meiner Monographie, S. 12, was Herr Bode jedoch unterlassen hat anzugeben, „dass vermuthet wird (E. Schunck), dass Band 4 überhaupt nicht vom Chlorophyll selbst herrührt, sondern sich vielmehr auf seine Spaltungsprodukte bezieht". Nach der Herausgabe der erwähnten Monographie hatte ich häufig Gelegenheit, die Kraus'sche Methode auf frische Chlorophyll-Lösungen anzuwenden, wobei ich bemerkte, dass, wenn frische Lösungen rasch im Dunkeln in der erwähnten Weise behandelt werden, man Lösungen erhält, die bald darauf spectroskopisch untersucht, kein Band an der Stelle des sog. Bandes 4 zeigen. Von einem 5. Bande aber, welches dem 5. Bande des Chlorophyllans entsprechen würde, findet sich im normalen Chlorophyllspectrum unter keinen Umständen eine Spur; ein solches wurde von Niemandem (nur von Hrn. Bode) bemerkt und ist auch schon nur aus diesem Grunde die Legende von „fünf Chorophyllbändern" entschieden abzuweisen.

Was die anderen, hinter der Linie F im Spectrum der alkoholischen Rohchlorophyll-Lösungen erscheinenden Bänder anbelangt, so waren die Verhältnisse dort vor Kurzem noch ungenügend gründlich studirt. Herr Bode und die älteren Autoren, deren diesbezügliche Ansichten ich selbst in meiner Monographie zum Ausdruck brachte, nahmen an, dass die drei Bänder (einige Autoren haben nur zwei bemerkt) im Blau und Violett durch das das Chlorophyll begleitende Xanthophyll verursacht werden. Nun haben photographische Studien des Herrn C. A. Schunck[1]) es höchst wahrscheinlich gemacht, dass die genannten 3 Bänder zum Theil dem Xanthophyll und zum Theil dem Chlorophyll angehören; das hinter F gelegene gehört wahrscheinlich dem Xanthophyll, während die bei G und H gelegenen dem Chlorophyll angehören. Von den 3 charakteristischen Bändern des Xanthophylls kommt bei der Betrachtung von Rohchlorophyll-Lösungen, die nothwendiger Weise nur sehr verdünnt sein können, in welchen die Menge des Xanthophylls im Verhältniss äusserst gering ist, wie es scheint, nur eins zur Geltung, die anderen zwei gehören dem Chlorophyll an. Das Nähere ist aus der bereits erschienenen Abhandlung von C. A. Schunck zu ersehen und weitere Studien

[1]) Proc. R. Soc. 1898.

desselben Verfassers werden diese Frage hoffentlich endgültig entscheiden. Das Resultat jener Untersuchungen, welche sich auf eine ganz andere Region des Spectrums, als die, in welche die fünf Chlorophyllanbänder zu liegen kommen, beziehen, kann jedoch das Urtheil, welches bezüglich der Bezeichung „Chlorophyllbänder" im Sinne Bode's gefällt werden muss, nicht abändern. Sie ist, als mit den Thatsachen im Widerspruch stehend, als Resultat irrthümlicher Beobachtungen zu verwerfen. Unveränderte Chlorophyll-Lösungen zeigen keine fünf Bänder in der Region zwischen den Linien B und F des Spectrums.

Die Behauptung des Herrn Bode, sein Chlorophyllan wäre ohne Zusatz von Säuren dargestellt, ist ebenfalls unbegreiflich; er hat hierzu alkoholische Pflanzenextracte angewandt, dieselben concentrirt und in dieser Weise dieselben Veränderungen des Chlorophylls verursacht, die man bewirken kann, wenn frische Chlorophyllextracte in der Kälte mit Säuren versetzt werden. Schon die Farbe der Chlorophyllan-Lösungen (olivegrün) im Vergleich mit der prächtigen, rein grünen der Chlorophyll-Lösung sollte Herrn Bode davon überzeugen, dass die Bildung seines Chlorophyllans mit der Zersetzung des Chlorophylls zusammenhängt. Ich glaube fast, dass ich verpflichtet bin, den Leser um Entschuldigung für die Wiederholung dieser allbekannten Thatsachen zu bitten, allbekannter Thatsachen, die aber Herrn Bode immer noch fern liegen.

Ich gehe nun zur Phylloxanthinfrage über. Die Aeusserungen des Herrn Bode zwingen mich zu der Annahme, dass er sich niemals die Mühe gemacht hat, diese Substanz wirklich in reinem Zustande darzustellen, sonst wäre es mir unbegreiflich, wie es ihm unmöglich wird, die totale Verschiedenheit dieser Substanz vom Phyllocyanin einzusehen. Die wohlklingenden Aeusserungen des Herrn Bode über die Gesetze der chemischen Kinetik sind hier schlecht angebracht; was er mit denselben erstreben wollte, ist mir räthselhaft. Es ist klar, dass, falls die Umwandlung des Phylloxanthins in Phyllocyanin mit einem Hydrolysirungsprocess zu vergleichen ist, der Process der Umwandlung in jedem beliebigen Zeitabschnitt unterbrochen werden kann, ähnlich wie man die Inversion des Rohrzuckers oder Verseifung eines Säureamids nach Be-

lieben unterbrechen kann. Lässt man die Umwandlung aber ungestört fortschreiten, dann bekommt man als Endresultat einen einzigen Körper, in unserem Falle Phyllocyanin, eine Erfahrung, die Herr Bode eben gemacht hat.

Der durch einen Strom von Salzsäure in alkoholischer Lösung verursachte Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Phylloxanthin und Phyllocyanin. Behandelt man denselben mit Aether und Salzsäure, so gelingt es, beide Substanzen von einander zu trennen. Phylloxanthin geht in den Aether, Phyllocyanin in die Salzsäure, obwohl etwas von dem letzteren auch in den Aether übergeht. Will man das Phylloxanthin frei von Phyllocyanin erhalten, so muss man die ursprüngliche ätherische Lösung noch öfters kurze Zeit mit neuen Quantitäten von Salzsäure durchschütteln; dabei bemerkt man, dass jede neue Portion der angewandten Salzsäure immer weniger und weniger gefärbt ist und man gelangt schliesslich zu einer Fraction, die nur noch ganz schwach gefärbt erscheint; es wird nun der rückständige Aether mit Wasser heftig durchgeschüttelt, bis die Salzsäure entfernt ist. Diese ätherische Lösung hält sich gut und ihre Haltbarkeit hängt von der Sorgfalt ab, mit welcher man das nachträgliche Waschen des Aethers mit Wasser durchgeführt hat. Diese Lösung nun zeigt ein total verschiedenes Verhalten von der des Phyllocyanins. Die verdünnte Lösung ist braun mit einem deutlichen Stich ins Roth, die ätherische Lösung des Phyllocyanins ist olivengrün. Die Phylloxanthinlösung zeigt nur 4 Bänder im weniger brechbaren Theile des Spectrums, die Phyllocyaninlösung 5; hierbei ist diejenige Spectrumstelle der Phylloxanthinlösung, die dem 5. Bande des Phyllocyanins entspricht, vollständig klar, auch ist die relative Lage und Breite der Bänder total verschieden. Einen weiteren, schönen Beweis für die totale Verschiedenheit der Spectra dieser zwei Körper hat neuerdings C. A. Schunck (a. a. O.) erbracht. Derselbe hat ihr spectroskopisches Verhalten im Violett und Ultraviolett photographisch verfolgt und dabei gefunden, dass während Phylloxanthin im Violett zwei scharf begrenzte Bänder bei G' und h zeigt, welche denen des Chlorophylls entsprechen, das Phyllocyanin nur ein einziges bei $h\beta$ aufweist, welches ebenfalls gut begrenzt ist. Das Phylloxanthin lehnt sich durch dieses Verhalten dem Chorophyll an,

das Phyllocyanin dem Phyllotaonin. Ich hoffe, durch diese Auseinandersetzungen den unparteiischen Leser von der totalen Verschiedenheit des Phyllocyanins und Phylloxanthins überzeugt zu haben, auch bin ich bereit, jedem, der sich der Mühe unterziehen will, die Streitfrage selbst zu entscheiden, ätherische Lösungen beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zur Verfügung zu stellen.

Nun ein Wort bezüglich der Waffen, mit denen Herr Bode kämpft. Er macht mir den Vorwurf, dass ich mir selbst widerspreche, indem in meiner Monographie an einer Stelle angegeben wird, dass in dem sichtbaren Theile des Spectrums das Phylloxanthin 5 Bänder zeigt, während ich dann später Wellenlängen für nur 4 angebe und die angeführte Zeichnung ebenfalls nur 4 Bänder aufweist. Dies ist also ein „Widerspruch" von wichtigen Consequenzen, und auch Herr Kohl soll Aehnliches in meinen Arbeiten gefunden haben. Es ist schlimm, wenn man auf solche Argumente erwidern muss. Jeder, der sich über diesen Punkt klar sein wollte, müsste sich doch sagen, dass, ehe ein Vorwurf des Widerspruches gemacht werden darf, es nothwendig ist, die Originalarbeiten des kritisirten Autors durchzulesen. In der zweiten von Schunck und mir in Ann. Chem. 284, 102 gedruckten Arbeit heisst es: „Das Phylloxanthin, falls es absolut rein ist, zeigt ein Spectrum mit nur 4 Bändern" (die Totalabsorption (sogenannt) war damals noch nicht photographisch studirt worden). Die falsche Angabe an jener Stelle der Monographie ist durch einen Schreibfehler verursacht worden und eine nachträgliche Correctur erschien mir durchaus überflüssig, da an mehreren Stellen derselben Schrift die richtige Anzahl der Bänder des Phylloxanthins angegeben wurde, so auf S. 26, 38 und der Spectraltafel. Weitere Commentare sind, wie ich hoffe, überflüssig und ich muss im Interesse des „guten Namens" der modernen wissenschaftlichen Polemik hoffen, dass die von Herrn Kohl[1]) angeblich aufgefundenen Widersprüche in meinen Arbeiten anderer Natur sind, als die, auf welche Herr Bode aufmerksam machte.

[1]) Ich habe noch nicht die Gelegenheit gehabt, die Publication dieses Verfassers zu lesen, werde aber später, wenn nöthig, auf dieselbe zurückkommen.

Weiterhin verlangt Herr Bode von mir, thatsächliche Beweise dafür zu erbringen, dass seine Ansichten über die Verbindungen des Chlorophylls mit Säuren und Alkalien falsch sind, und ich unterlasse nicht, nochmals zu wiederholen, dass Herr Bode bedauernswerther Weise es nicht unternommen hat, den Inhalt der früher citirten populären Schrift, die den Beweis längst enthält, sich anzueignen. Ich habe dort die Schunck'schen und meine Untersuchungen beschrieben und darauf hingewiesen, dass Chorophyll und Alkachlorophyl total verschiedene Substanzen sind. Beide Substanzen wurden der Wirkung des gleichen Reagenses unterworfen, wobei total verschiedene Körper erhalten wurden. Chlorophyll gab unter dem Einfluss von Salzsäure Phyloxanthin und Phyllocyanin, während Alkachlorophyll unter denselben Bedingungen einen Aether des Phyllotaonins ergab. Die beiden ersteren Substanzen sind jedem Chemiker leicht zugänglich, die Darstellung der Aether des Phyllotaonins verlangt viel Erfahrung eines Specialisten. Sie sind jedoch ebenfalls mehreren Chemikern bekannt; die folgenden Forscher erhielten Proben des Aethylphyllotaonins zugesandt: Étard (Paris), Eberhard (Gotha), Pawlewski (Lemberg), Tschirch (Bern). Ueberdies wurde Phyllotaonin von Burchardt krystallographisch gemessen und dessen Assymetrie wurde von Schunck und mir im Einklang mit der geistreichen Hypothese von Fischer über die Synthese von optischactiven Substanzen in der Natur zur Erklärung der einseitig verlaufenden Synthese von Kohlenhydraten in der Pflanze herangezogen. Sämmtliche Säurederivate des Alkachlorophylls sind krystallisationsfähig und müssen zu den schönsten Präparaten der organischen Chemie gezählt werden. Alle diese thatsächlichen Beweise ignorirt Herr Bode vollständig. In seinen Händen kann sich Alkachlorophyll in Phyllocyanin umwandeln und umgekehrt; wie er diesen unglaublichen Irrthum machen konnte, kann ich auch nach langem Ueberlegen nicht herausfinden. Und doch sind die Verhältnisse hier so einfach und so klar; die Verschiedenheit des Chlorophylls und Alkachlorophylls, sowie auch die Nichtumwandlungsfähigkeit des letzteren in Phyllocyanin kann spielend leicht auch noch auf einfacherem Wege, als dem geschilderten, demonstrirt werden. Man stelle erst das Kaliumsalz des Alkachlorophylls nach der

von E. Schunck gegebenen Methode dar, löse dasselbe in Wasser, überschichte die Lösung mit Aether; letzterer bleibt ungefärbt, da sich das Kaliumsalz des Alkachlorophylls in Aether nicht löst. Nun setze man tropfenweise Essigsäure zu; das Alkalisalz wird zersetzt, die Farbsäure in Freiheit gesetzt, letztere löste sich nun mit prächtiger, grüner Farbe in Aether auf; man verdampfe die ätherische Lösung und nehme den Rückstand mit Alkohol auf. Nun vergleiche man die so hergestellte Lösung mit denen des unveränderten Chlorophylls und Phyllocyanins (letzteres hergestellt nach Schunck's Methode), das Spectroskop wird dann keinen Zweifel herrschen lassen, dass wir ganz verschiedene Substanzen vor uns haben. Um dies noch zu erhärten, erhitze man sämmtliche Lösungen zum Sieden und versetze jede mit etwas conc. Salzsäure; die Chlorophyll-Lösung wird sofort olivengrün und zeigt das Phyllocyanin-Spectrum, die Phyllocyaninlösung zeigt keine Veränderung, die Alkachlorophyll-Lösung wird stahlgrau und zeigt das prächtige Spectrum des Aethylphyllotaonins. Ist aber auch dieser Versuch für Herrn Bode zu umständlich, dann empfehle ich, Phyllocyanin mit Alkalien zu behandeln. Wenn Herrn Bode's Ansicht richtig ist, dann muss die ursprüngliche olivengrüne Phyllocyaninlösung prächtig grün werden und das Spectrum eines Alkalisalzes des Alkachlorophylls zeigen. Wenn ihm dies gelingt, dann beschreitet die Chemie eine neue Epoche — die der Wunder. Glücklicherweise werden wir davon verschont bleiben. Wir wissen längst, dass Alkalien, einer Phyllocyaninlösung zugesetzt, die Farbe der letzteren kaum verändernt; auch das Spectrum ist nur wenig von dem ursprünglichen verschieden, die Bänder erscheinen weniger scharf begrenzt. Herr Bode hat auch diese alte Thatsache ignorirt.

Gegen eine solche Missachtung der Literatur des Chlorophylls und der einfachsten diesbezüglichen Thatsachen muss jeder, dem die Entwicklung unserer Kenntnisse dieses wichtigen Naturproduktes nicht gleichgiltig ist, Einspruch erheben; von dieser Pflicht wird mich in Zukunft nicht einmal die oben zur Genüge charakterisirte Beschaffenheit der Bode'schen Polemik abschrecken.

Manchester, im November 1898.

Ueber die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen;

von

Wilhelm Vaubel.

Nehmen wir mit vielen anderen Forschern an, dass thatsächlich eine Substanz, der Aether, existirt, welche die Fortpflanzung des Lichtes bewirkt, so können wir weiterhin folgern, dass der gasförmige Zustand eines Körpers nichts anderes ist, als eine Lösung desselben in Aether. Während aber bei einer derartigen Lösung der Gase im Aether nur die Schwere des Moleküls, sowie dessen Atom- bezw. Molekularbewegungen in Betracht kommen, verhält es sich mit der Lösung der verschiedenen Körper in Flüssigkeiten anders. Hier wirkt die Molekularbewegung des betreffenden Lösungsmittels, seine dissociirende Kraft, sein Anlagerungsvermögen und dergleichen mit. Diese Umstände bewirken eine verschiedene Löslichkeit der betreffenden Körper in dem Lösungsmittel, während bei der Indifferenz des Aethers in dieser Hinsicht gegenüber den Gasen keine Einwirkung stattfindet, so dass dies ein Grund für die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes ist, dass in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist.

Es würde nun zu weit führen, alle möglichen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Lösungsfähigkeit zu besprechen. Dies wäre um so weniger angebracht, als genauere Versuche bis jetzt nicht allzu zahlreich vorhanden sind, obgleich sehr werthvolle Resultate zu erwarten wären. Ich beschränke mich deshalb vorerst auf eine Betrachtung der Löslichkeit in Wasser und berücksichtige nur die organischen Körper, da die Constitution derselben am besten erforscht ist. Auch bei diesen Körpern spielen die oben erwähnten Umstände der Hydratbildung, der Dissociation u. s. w. eine gewisse Rolle. Aber die Verhältnisse liegen bei den organischen Verbindungen infolge der erweiterten Kenntniss ihrer Constitution bezw. Configuration noch am günstigsten.

Die Absicht, die mich bei der Bearbeitung dieses Gebietes leitete, war die, die hier beobachteten Thatsachen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten, und habe ich demgemäss die Untersuchungen in entsprechender Weise ausgedehnt.

Bezüglich der allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse der organischen Verbindungen stellten Carnelley und A. Thomson[1]) folgende Regeln auf:

a) „Für eine Gruppe isomerer organischer Verbindungen ist die Reihe der Löslichkeiten gleichzeitig die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der am leichtesten schmelzbare Stoff ist auch am löslichsten." (Ostwald.)

b) „Für eine Gruppe isomerer Säuren ist nicht nur die Reihe der Löslichkeiten der freien Säuren übereinstimmend mit der ihrer Schmelzpunkte, sondern auch die Salze dieser Säuren ordnen sich in dieselbe Reihe."

c) „Für eine Gruppe isomerer organischer Verbindungen ist die Reihe der Löslichkeiten dieselbe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels."

d) „Das Verhältniss der Löslichkeiten zweier Isomeren ist nahezu unabhängig von der Natur des Lösungsmittels."

Die Berechtigung dieser Sätze suchten die oben erwähnten Forscher durch die Vergleichung einer grossen Anzahl in der Litteratur verstreuter Angaben zu erweisen und fanden dieselben in weitaus den meisten Fällen bestätigt. Auch eigene Untersuchungen speciell über die Löslichkeit von m- und p-Nitranilin in verschiedenen Lösungsmitteln bezeugten ihnen die Berechtigung besonders des unter c) und d) Gesagten. Obige Regeln dürfen jedoch Anspruch auf allgemeinere Geltung nicht machen, wie ich schon in meiner Arbeit über die Löslichkeitsverhältnisse der Benzolderivate ausführte.[2]) Zu dem gleichen Ergebniss sind neuerdings auch J. Walker und J. Wood[3]) gelangt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1888, 782. Vgl. auch Ostwald, Allg. Ch. I, 1067.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 444.

[3]) Journ. Chem. Soc. 73, 618.

Bezüglich der einzelnen Gruppen der organischen Verbindungen gestatte ich mir im Folgenden einen kurzen Ueberblick zu geben, ohne jedoch hierin auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, indem nur die in den Rahmen dieser ersten Untersuchung passenden Gruppen behandelt werden sollen.

A. Methanderivate.

I. Gase.

Inbetreff der Wasserlöslichkeit der hierher gehörigen Körper liegt als besonders bemerkenswerth die Arbeit von Bunsen vor, der in seinen „Gasometrischen Methoden" eine Zusammenstellung hierüber giebt. Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit der betreffenden Gase in Wasser:

1	Theil	H_2O	von	20°	C.	löst	0,9014	Grm.	CO_2
1	„	„	„	„	„	„	0,02312	„	CO
1	„	„	„	„	„	„	0,03499	„	CH_4
1	„	„	„	„	„	„	0,0447—0,0490	Grm.	C_2H_6
1	„	„	„	„	„	„	unlöslich		C_4H_{10}
1	„	„	„	„	„	„	0,1488	Grm.	C_2H_4
1	„	„	„	„	„	„	0,416	„	C_3H_6
1	„	„	„	„	„	„	1,16	„	C_2H_2.

Daraus berechnet sich:

1	Grm.	Mol.	= 44	Grm.	CO_2	bedürfen	zur	Lösung	48,8	Grm.	H_2O —
1	„	„	= 28	„	CO	„	„	„	1211	„	H_2O
1	„	„	= 16	„	CH_4	„	„	„	457,3	„	H_2O
1	„	„	= 30	„	C_2H_6	„	„	„	641	„	H_2O
1	„	„	= 28	„	C_2H_4	„	„	„	188	„	H_2O
1	„	„	= 42	„	C_3H_6	„	„	„	100	„	H_2O
1	„	„	= 26	„	C_2H_2	„	„	„	22,4	„	H_2O.

Aus letzterer Tabelle ersehen wir, dass die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt; dagegen scheint vorerst noch bei denen der Aethylenreihe eine kleine Zunahme stattzufinden, vorausgesetzt, dass die Absorptionsgleichung des Propylens richtig bestimmt ist.

Aus diesen Daten lässt sich nun der auch durch das Verhalten der übrigen Methanderivate bestätigte Satz ableiten:

Die Wasserlöslichkeit vergleichbarer Verbindungen der kettenförmig gebundenen Kohlenstoffderivate ist am grössten bei solchen mit dreifacher Bindung, am kleinsten bei solchen mit einfacher.

Bezüglich der grossen Wasserlöslichkeit des Acetylens ist noch zu bemerken, dass P. Villard[1]) nachgewiesen hat, dass dieser Körper in Wasser ein Hydrat von der Formel C_2H_2, $6\,H_2O$ bildet.

II. Flüssige und feste Methan- und Benzolderivate.

Hier kommen fast nur die Sauerstoffverbindungen in Betracht; auch in diesem Falle sind die Angaben vielfach ungenau, so dass sich bezüglich der Alkohole, Aether, Aldehyde, Ketone und einbasischen Säuren nur Folgendes sagen lässt:

Die Wasserlöslichkeit nimmt im Allgemeinen mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, mit der Zunahme der Sauerstoffatome dagegen zu. Bei den einwerthigen Alkoholen und einbasischen Säuren ist die Wasserlöslichkeit bei dem fünften oder sechsten Gliede der betreffenden Reihe nur eine sehr geringe; es sind das also die Verbindungen, bei denen eine ringförige Lagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden kann, ohne dass eine bedeutendere Ablenkung aus der Normallage stattzufinden braucht. Die hier obwaltenden Verhältnisse sind jedoch zu wenig untersucht, als dass sich werthvollere Schlüsse aus den vorhandenen Angaben ableiten liessen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Aldehyde und Ketone. Bei diesen sind Acetaldehyde und Aceton noch vollkommen mischbar mit Wasser, eine Eigenschaft, die jedoch schon die nächst höheren Glieder einbüssen. So bedürfen Propionaldehyd 5 Vol. H_2O bei 20°, Butyraldehyd 27 Theile, Isobutyraldehyd 9 Vol. bei 20°; Methylpropylketon ist nur sehr wenig löslich, Diäthylketon bedarf 24 Theile. Anscheinend wird also die Löslichkeit eine geringere, je mehr eine Verdeckung des Aldehyd- oder Ketonsauerstoffs durch Alkylgruppen möglich ist.

Bekanntlich zeigt die Löslichkeitstabelle der Essigsäure ein Dichtemaximum und zwar bei einer Lösung mit circa 80% CH_3COOH. Ein ähnliches Dichtemaximum hat Mac Elroy[2]) bei der Untersuchung wässriger Acetonlösungen beobachtet, und zwar zeigt sich dies bei der Lösung gleicher

[1]) Compt. rend. **120**, 1262.

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1894, **16**, 618.

Gewichtsmengen Aceton und Wasser. Auch die Acetaldehydlösungen besitzen nach meinen Untersuchungen ein solches Dichtemaximum. Die folgende, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machende Tabelle giebt dies wieder:

Acetaldehyd	Wasser	Dichte bei 18°
10	90	1,002
20	80	1,0055
30	70	1,0060
40	60	1,0040

Bei der Ameisensäure zeigt sich diese Contraction nicht. Das Gleiche konnte ich constatiren bei der Untersuchung von Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Essigäther.

Bei den zweibasischen Säuren zeigen die der Oxalsäurereihe nach L. Henry[1]) folgende Werthe hinsichtlich der Wasserlöslichkeit:

		Temperatur:	Löslichkeit:
Oxalsäure,	$C_2O_4H_2$,	10°	5,3
Malonsäure,	$C_3O_4H_4$,	15°	139
Bernsteinsäure,	$C_4O_4H_6$,	14,5°	5,14
Glutarsäure,	$C_5O_4H_8$,	14°	83
N. Adipinsäure,	$C_6O_4H_{10}$,	15°	1,44
Pimelinsäure	$C_7O_4H_{12}$,	sehr leicht löslich	
Korksäure	$C_8O_4H_{14}$,	sehr wenig löslich	
. . . . .			
Sebacinsäure	$C_{10}O_4H_{18}$,	sehr wenig löslich.	

Somit ist nach Henry die Löslichkeit der Säuren mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen gering, die der mit unpaarer Anzahl gross. In demselben Verhältnisse stehen auch, entsprechend den Regeln von Carnelley und Thomson, die Schmelzpunkte.

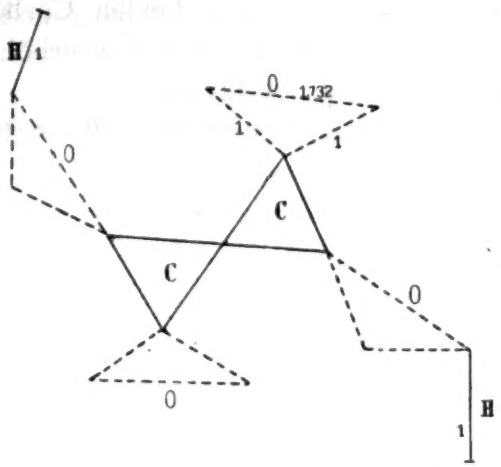
Der Wechsel in der Löslichkeit dieser Säuren lässt sich durch die Configuration erklären. Folgende Figur 1 giebt die Oxalsäure wieder.

Hierbei ist dem Kohlenstoffatom die Tetraëderform zuerkannt worden. Das Sauerstoffatom wird, des leichteren Verständnisses wegen, ebenfalls durch eine Zeichung wiedergegeben, und zwar wird ihm in willkürlicher Weise die Form eines

---

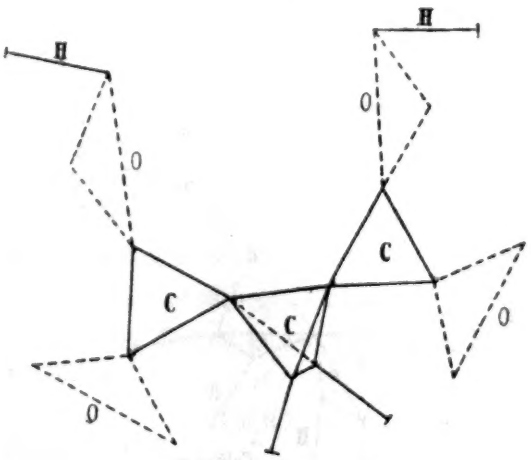
[1]) Compt. rend. 99, 1157; 100, 60. Vgl. auch 100, 943.

länglichen Tetraëders zugewiesen, während das Wasserstoffatom entsprechend der von mir am anderen Orte [1]) gegebenen Begründung durch eine Linie von der Länge einer Tetraëderkante dargestellt wird.



Die beiden Hydroxylgruppen, sowie die Carbonylsauerstoffatome sind, wie die Zeichung wiedergiebt, an entgegengesetzten Theilen des Systems angebracht. Ihre Wirkung in Betreff der Löslichkeit ist, wie auch immer dieselbe sich äussern möge, also in entgegengesetztem Sinne thätig und hebt sich deshalb ziemlich auf. Die in der Figur wiedergegebene Mittellage ist die einzig mögliche, da andernfalls die Hydroxylgruppen mit einander collidiren würden.

Die Configuration der Malonsäure zeigt folgende Figur:



[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **56**, 267.

Sie ist infolge der Bewegung der beiden am Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatome die einzige mögliche. Hierdurch wird bewirkt, dass die Hydroxylgruppen nicht entgegengesetzt gerichtet sind; deshalb combinirt sich hier ihre lösende Wirkung. Das Gleiche gilt von den beiden Carbonylsauerstoffatomen. Der Gesammteffect ist also eine erhöhte Löslichkeit der Malonsäure gegenüber der Oxalsäure.

Bei der Bernsteinsäure haben wir folgende Configuration (Fig. I):

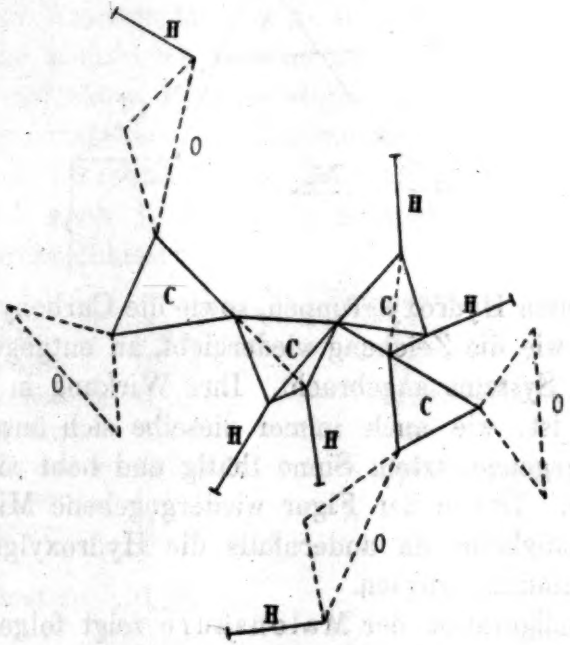


Fig. I.

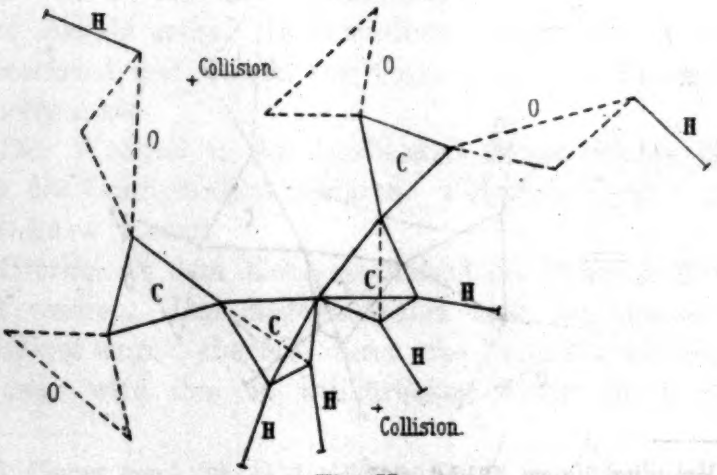
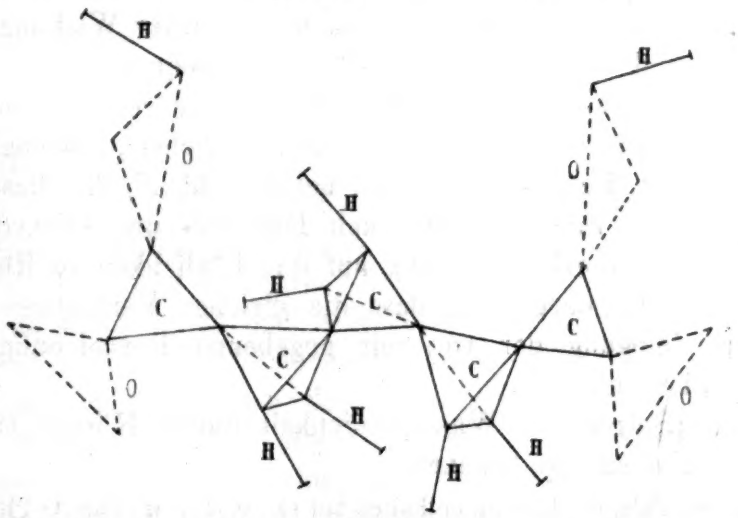


Fig. II.

Die in Fig. II wiedergegebene Configuration entspricht nicht der Wirklichkeit, da durch eine solche Lagerung die Wasserstoffatome in ihren Bewegungen gestört werden. Wir können deshalb als Grundsatz aufstellen: Die an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome einer Kette ordnen sich immer so an, dass die Wasserstoffatome des Folgenden sich auf der entgegengesetzten Seite befinden, wie die des Vorhergehenden.

Hierdurch ergiebt es sich, dass die Carboxylgruppen der Bernsteinsäure auf der entgegensetzten Seite angebracht sind, und wird dementsprechend ihre lösende Wirkung geschwächt.

Die Glutarsäure zeigt folgende Lagerung:

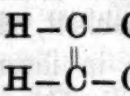


Dieselbe ist derjenigen der Malonsäure ähnlich und demgemäss ist auch hier wieder eine grössere Löslichkeit vorhanden. Bei den folgenden Gliedern ist die Lagerung und hierdurch bedingt die Löslichkeit in gleicher Weise von der Anzahl der Kohlenstoffatome abhängig.

Entsprechende Verhältnisse wie bei der Oxalsäuregruppe finden sich bei der Fumarsäure und der Maleïnsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben liegen folgende Angaben vor:

1 Theil Fumarsäure ist löslich in 148,7 Theilen H_2O bei 16,5°
1 „ Maleïnsäure „ „ „ 2 „ „ „ 10°.

Bei der Fumarsäure, $\begin{matrix} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$, sind die beiden Carboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems

thätig und heben sich deshalb in ihrer Wirkung mehr oder weniger auf. Bei der Maleïnsäure,  , die bezüglich der Configuration mit der Malonsäure verglichen werden kann, ist dies nicht der Fall, und demgemäss ist die Löslichkeit grösser.

Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten der Acetylen- und Diacetylendicarbonsäure. Beide sind in Wasser löslich, die erstere sogar sehr leicht. Wir haben hier zum Theile dieselbe Gruppirung, wie beim Acetylen, also eine die Löslichkeit im Wasser befördernde. Ausserdem vermögen die Carbonylgruppen ihre Bewegungen nach derselben Seite hin auszuführen; sie werden sich also in ihrer Wirkung unterstützen und dadurch die Löslichkeit vermehren.

Anschliessend an das Verhalten dieser verschieden configurirten und dadurch verschieden löslichen, zweibasischen Säuren der Fettreihe habe ich bereits früher[1]) die diesen entsprechenden Säuren bezw. auch Diamino- und Dioxyderivate der Benzolreihe in Bezug auf ihre Löslichkeit in Rücksicht gezogen und dargethan, dass die gleichen Verhältnisse unter Zugrundelegung der von mir gegebenen Benzolconfiguration auch hier auftreten.

In Betreff der Wasserlöslichkeit dieser Körper sind folgende Thatsachen bekannt:

100	Gew.-Thle.	der	Lösung	enthalten	bei	14°	0,54	Gew.-Thle.		O-Phtalsäure.
100	„	„	„	„	„	25°	0,013	„	„	I.- „
100	„	„	„	„	„	—	fast unlöslich			T.- „
100	„	„	„	„	„	20°	31,1	Gew.-Thle.		Brenzkatechin.
100	„	„	„	„	„	20°	63,7	„	„	Resorcin.
100	„	„	„	„	„	20°	6,7	„	„	Hydrochinon.
100	„	„	„	„	„	20°	28,8	„	„	M.-Phenylendiamin.
100	„	„	„	„	„	20°	3,7	„	„	P.-Phenylendiamin.

Da sich das Orthophenylendiamin aller Wahrscheinlichkeit nach in gleicher Weise wie das Brenzkatechin verhalten wird, kann wohl der Satz gelten, dass bei den Diamido- und Dioxybenzolen die Metaverbindungen weitaus am löslichsten

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 72.

sind; dann folgen die Orthoderivate. Auffallend gering ist die Wasserlöslichkeit der Paraverbindung. Diese ist auch bei den Benzoldicarbonsäuren am wenigsten löslich; dagegen zeigt hier die Orthophtalsäure eine grössere Löslichkeit als die Metaphtalsäure.

Nach der von mir gegebenen Benzolconfiguration dürfte ein Vergleich dieser Disubstitionsprodukte mit einigen Methanderivaten von entsprechender Configuration wohl angebracht sein. Dazu eignen sich nun vor Allem die folgenden Dicarbonsäuren: Fumarsäure, Maleïnsäure und Acetylendicarbonsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben finden wir:

1 Thl. Fumarsäure ist löslich in 148,7 Thln. H_2O bei 16,5°.
1 „ „ „ „ „ 2 „ H_2O „ 10°.
Acetylendicarbonsäure ist sehr leicht löslich.

Nun entspricht die Fumarsäure, wie leicht aus Modellen ersehen werden kann, den Paradisubstitutionsprodukten, also hier etwa der Terephtalsäure. Bei beiden ist die „lösende Kraft" der Carboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig. Indem nun sicherlich die beiden Gruppen dieselbe Bewegung ausführen, so wird, da jene sich in ihrer Wirkung beschränken oder fast vollständig aufheben, der Gesammteffect, d. h. die Löslichkeit nahezu gleich Null sein.

Dagegen lassen sich die Metaderivate mit der Maleïnsäure vergleichen. Bei dieser sowohl, wie etwa auch beim Resorcin oder Metaphenylendiamin sind die die Löslichkeit hervorrufenden Kräfte auf derselben Seite des Systems thätig, wir werden also hier den Gesammteffect derselben beobachten, da sie ja nicht in entgegengesetzter Richtung wirksam sein können. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringere Löslichkeit der Isophtalsäure gegenüber dem Orthoderivat durch den Raummangel verursacht sein, den die beiden Carboxylgruppen gegenseitig hervorrufen. Dadurch sind ihre Bewegungen behindert, und ist deshalb die Löslichkeit geringer. Auf diese beengende Wirkung durfte ich, meiner Benzolconfiguration entsprechend, wohl mit Recht die Thatsache zurückführen, dass die Isophtalsäure kein Anhydrid zu bilden vermag.

Für die Orthoverbindungen lässt sich nun auch der Vergleich mit Acetylendicarbonsäure durchführen. Betrachten wir

die orthoständigen Kohlenstoffatome für sich, so ist leicht ersichtlich, dass zwei an den an Wasserstoff gebundenen Ecken sich befindende Radikale eine ähnliche Lage einnehmen wie bei der Acetylendicarbonsäure, mit dem geringen Unterschiede, dass bei dem Benzolderivat die beiden Kohlenstoffatome auf der Fläche der dreifachen Bindung, also der Tetraëderfläche, etwas verschoben sind. Dies, sowie der Umstand, dass nach der einen Seite hin sich noch ein Theil des für die Löslichkeit kaum in Betracht kommenden Moleküls erstreckt, kann wohl nicht eine irgendwie bedeutende Wirkung ausüben. Es scheint mir deshalb der Vergleich der Acetylendicarbonsäure mit den Orthoderivaten nicht allzu gezwungen zu sein.

Interessant ist noch ein Vergleich zwischen den specifischen Gewichten folgender wässriger Lösungen:[1])

3,4	Grm.	Anilin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0008
3,4	„	Phenol in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0035
2,24	„	Phenol in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0018
2,6	„	Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0050
2,6	„	m-Amidophenol in 100 Ccm. H_2O bei 20° . .	1,0043
6,7	„	Hydrochinon in 100 Ccm. H_2O bei 20° . . .	1,0120
6,7	„	Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0121
34,0	„	Brenzkatechin in 100 Ccm. H_2O bei 20° . . .	1,0918
34,0	„	Resorcin in 100 Ccm. H_2O bei 20°	1,0638
3,7	„	m-Phenylendiamin in 100 Ccm. H_2O bei 20° .	1,0038
3,7	„	p-Phenylendiamin in 100 Ccm. H_2O bei 20° .	1,0040

Dem Verhalten des Ammoniaks entsprechend bedarf die Amidogruppe des Anilins einen grösseren Raum als das Hydroxyl des Phenols. Auffallend ist, dass die der Phenollösung gleichwerthigen Lösungen von Resorcin und m-Amidophenol ein höheres specifisches Gewicht zeigen als erstere. Von den Dioxybenzolen scheint das Orthoderivat die grösste Contraction hervorzurufen, während die specifischen Gewichte der übrigen nahezu gleich sind. Die letztere Erscheinung zeigt sich auch bei den Phenylendiaminen.

Dieser kurze Streifzug durch ein bisher wenig bearbeitetes Gebiet hat uns gezeigt, dass hier noch reicher Stoff für zukünftige Forschungen vorliegt. Aus den bekannten Configu-

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 52, 75.

rationen der organischen Verbindungen lassen sich unter Mitberücksichtigung der Löslichkeitsbestimmungen werthvolle Schlüsse auf die Configuration des Lösungsmittels, auf die bei der Lösung wirksamen Kräfte ziehen. Sie geben aber auch dadurch das Material, um die anorganischen Verbindungen zum Vergleich heranziehen zu können, und damit den Schlüssel zur besseren Erkenntniss dieser Körperclasse.

Zur Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol;

von

J. Walther.

Ungeachtet eines umfangreichen Materiales erweist sich die Erklärung der Einwirkung von Chlorzink auf die Alkohole der aliphatischen Reihe bislang als unvollständig. Bei der Zersetzung des Gährungsamylalkohols (Siedep. 130°—132°) gelang es mir, zunächst neben den schon früher isolirten Produkten (den isomeren Amylenen nebst Homologen derselben bis zum Dodekylen, dem Isopentan und Homologen, Polymeren des Amylens bis zum Tetraamylen und Oxydationsprodukten des Alkohols) noch die niedrigeren Homologen des Amylens und Pentans nachzuweisen.

Die gasförmigen, durch eine Kältemischung nicht verdichtbaren Reactionsprodukte ergaben ca. 5% durch Brom absorbirbare Bestandtheile, Wasserstoff erwies sich als in reichlicher Menge vorhanden (ca. 20%); der vom Wasserstoff und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreite Rückstand ergab nach dem Trocknen Analysenresultate, welche der Zusammensetzung der Paraffine entsprechen:

1. C = 80,98 %
   H = 19,02 „
2. C = 81,31 %
   H = 18,69 „.

Die Untersuchung der im Laufe der Reaction gebildeten Halogenverbindungen kennzeichnete selbige als Derivate des Pentans. Weitere Halogenverbindungen konnten mittelst der Beilstein'schen Reaction nicht nachgewiesen werden.

Nach Feststellung dieser Produkte stellte ich mir zur Aufklärung des Processes zwei Anforderungen: Erstens Facta der Bildung der für den complicirten Verlauf der Reaction angenommenen Verbindungen vom Typus RZnCl (R = Radical) zu finden, zweitens die Entstehungsweise derselben zu erklären.

Für erstere Anforderung erschien mir die Anschauung massgebend, dass im Falle des Entstehens von RZnCl auch Bildung metallorganischer Verbindungen vorausgesetzt werden musste. Liegen nun allerdings die Verhältnisse derartig, dass selbige nicht unzersetzt erhaltbar sind, so liesse sich doch eine Bestätigung ihrer Bildung finden, falls es gelänge, im Destillate Zink als Zersetzungsprodukt nachzuweisen. Um die Verhältnisse für diesen Versuch möglichst günstig zu gestalten, führte ich eine Zerlegung des über Aetzkalk getrockneten Alkohols durch Chlorzink aus, nachdem vorher die Luft aus dem Zersetzungskolben durch Kohlensäure (frei von Feuchtigkeit) verdrängt war. Es gelang mir nun thatsächlich, in den Destillationprodukten Zink in verhältnissmässig reichlicher Menge nachzuweisen. Ein Uebergehen des zur Reaction verwandten Chlorzinks mit den Wasser- resp. Amylendämpfen erscheint mir bei der zur Geltung kommenden Temperatur, wie auch dem gemässigten Verlaufe der Destillation unwahrscheinlich. Die Zersetzung wurde im Oelbade unter Einhaltung einer Temperatur von 180°—190° ausgeführt.

Weit schwieriger zu entscheiden ist die Frage der Entstehungsweise der Verbindungen vom Typus RZnCl. Kondakow[1]) (a. a. O.) setzt hier zwei Möglichkeiten voraus: nach der ersten führt er ihre Bildung auf die von ihm erhaltenen Doppelverbindungen der Olefine mit Chlorzink zurück, selbigen eine zweifache Zersetzungsweise — einerseits in Chlorzink und Oelfin, andererseits in halogensubstituirtes Olefin und HZnCl zuschreibend. In der zweiten Hypothese nimmt der gen. Autor eine directe Ersetzung der Hydroxylgruppe des Alkohols durch den Rest ZnCl an.

Erschien mir die erste Ansicht schon wenig wahrschein-

[1]) Kondakow, Journ. der russ. chem. Gesellschaft 24, 92, 309, wie auch Dissertation: Synthesen unter Einwirkung des Chlorzinks. Warschau 1894.

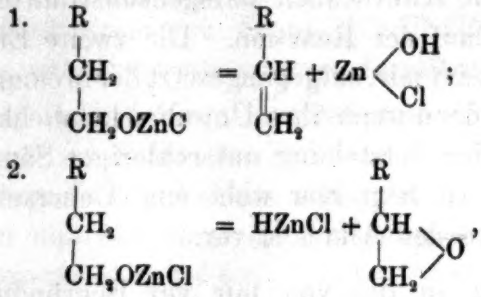
lich, indem oben angeführte Doppelverbindungen nach Kondakow's eigenen Versuchen sich schon bei 40° zersetzen, so bewies auch die Abwesenheit halogensubstituirter Olefine einen andereren Verlauf der Reaction. Die zweite Erklärung Kondakow's erscheint mir, entgegengesetzt der Meinung ihres Autors, annehmbarer, denn wenn ihre Unwahrscheinlichkeit mit Mangel an Beweisen der Entstehung unterchloriger Säure von ihm begründet wird, so liegt hier wohl eine Uebersehung der Oxydationsprodukte des Alkohols vor.

Bevor ich zu den von mir zur Begründung obiger Erklärung angestellten Versuchen übergehe, möchte ich noch auf eine Möglichkeit des Reactionsverlaufes hinweisen.

Bei Ausführung der Zersetzung des Alkohols erschienen mir folgende Umstände beachtenswerth: Erstens, dass reichliche Mengen von Wasser mit den Zersetzungsprodukten übergehen und zweitens, dass die eigentliche Reaction erst bei einer weit über dem Siedepunkte des Amylalkohols liegenden Temperatur (180°—190°) eintritt. Der erstere Umstand lässt mich die Einwirkung des Chlorzinks als keine direct wasserentziehende bezeichnen, sondern ich glaube hierdurch die Annahme gerechtfertigt zu sehen, dass der Process analog der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Alkohole in zwei Phasen verläuft, in deren ersterer hier eine den Alkylschwefelsäuren entsprechende Verbindung entsteht — aus welcher erst im weiteren Verlaufe des Processes Amylen und Nebenprodukte entstehen. Mit dieser Erklärung liesse sich auch der zweite von mir angeführte Umstand in Einklang bringen, zur Erklärung dessen allerdings auch eine Bindung des Alkohols in Form von Krystallalkohol angenommen werden könnte. Unter Berücksichtigung der Constitution der Alkylschwefelsäuren erscheinen nun zwei Fälle möglich, in deren einem ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch den Chlorzinkrest ZnCl stattgefunden, also Verlauf des Processes in schon früher angeführter Weise; zweitens jedoch liesse sich auch ein blosser Ersatz des Wasserstoffatomes der Hydroxylgruppe durch den Rest ZnCl annehmen. Nach dieser Anschauung würden wir zur folgenden Gleichung gelangen:

$$C_5H_{11}OH + ZnCl_2 = C_5H_{11}OZnCl + HCl.$$

Durch Einwirkung höherer Temperatur liesse sich eine zweifache Spaltung dieser Verbindung voraussetzen:



wobei eine Umlagerung des Alkylenoxydes zu Aldehyd stattfindet.

Nach mehrfachen Vorversuchen ging ich zur Gewinnung der Verbindung über, deren Entstehung in der ersten Phase der Einwirkung des Chlorzinks auf den Amylalkohol angenommen wird.

Ich erwärmte zu diesem Zwecke gleiche Moleküle trocknen Chlorzinks und über geglühtem Aetzkalk entwässerten Amylalkohols bis zur beginnenden Amylenentwicklung. Unter allmählichem Lösen des Chlorzinks im Alkohol trat bei ca. 40° schwache Gasentwicklung und Gelbfärbung des Kolbeninhaltes auf. Nach dem Erkalten, wobei Ausscheidung überschüssigen Chlorzinks und von Zinkoxylchlorid stattfand, behandelte ich das Produkt mit wasserfreiem Aether. Aus der erhaltenen und filtrirten Lösung wurde auf Zusatz von entwässertem Petroläther die gelbrothe Verbindung abgeschieden. Das Auflösen in Aether und fractionirtes Ausscheiden durch Petroläther wiederholte ich mehrfach, um schliesslich aus dem durch einen Stechheber vom Aether-Petroläthergemisch getrennten Produkte durch Verdunsten im luftleeren Raume den anhaftenden Aether zu entfernen.

Die derart erhaltene dickölige, gelbrothe Flüssigkeit, die sich schon durch ihr Verhalten zum Aether-Petroläthergemisch als eine Verbindung kennzeichnete, besitzt einen vom Gährungsamylalkohol wesentlich abweichenden Geruch, welcher allerdings bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit auftritt. Selbst durch Abkühlen auf —20° liess sich keine Krystallisation hervorrufen, so dass mir eine zweckmässige Reinigungsmethode

zur Zeit leider abging. Durch Destilliren sowohl bei gewöhnlichem Barometerstande, wie auch im luftverdünnten Raume trat Zersetzung ein unter Uebergehen von Amylalkohol, Amylen, Diamylen und Aldehyd in geringer Menge, während im Destillationskolben eine teigartige Masse hinterblieb. Einwirkung von Wasser zersetzte die Verbindung in Amylalkohol (Siedep. 130°—132°) nnd Zinkoxychlorid.

Bieten die Analysenresultate:

Berechnet für $O_5H_{11}OZnCl$:	Zn 34,63	Cl 18,93	C 32,00	H 5,86 %
Gefunden	Zn 33,61	Cl 18,48	C 28,87	H 7,00 „

auch keine sicheren Anhaltspunkte, so lässt sich selbiges zunächst auf die bis jetzt mir nur zur Verfügung stehende unvollkommene Reinigungsmethode, wie auch auf die leichte Zersetzbarkeit einer Verbindung obiger Constitution zurückführen.

Ueber den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylradicals;

von

A. Brjuchonenko.

(Organisch-chemisches Laboratorium der Universität in Moskau).

Der starke Einfluss der sich mit dem optisch-activen Amylradicale verbindenden Elemente auf das Drehungsvermögen der resultirenden Verbindung ist zuerst von mir im Jahre 1895 beobachtet worden.[1])

Zunächst hatte ich diesen Einfluss bei der Messung der optischen Activität der Schwefelverbindungen vermuthet, die aus dem gewöhnlichen käuflichen Amylalkohole erhalten werden. So hatte ich z. B. Folgendes gefunden:[2])

---

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1896, 28, 320 und Bull. 1896.

[2]) Im Apparate von Laurent. Gewöhnlich wurden Röhren von 1 Dm. Länge, seltener von 2 oder 0,5 Dm. angewandt.

	t^0	d_0^t	α_D	$[\alpha]_D$	C	Siedep.	Mm.
$C_5H_{11}OH$ . . .	18°	0,8144	−1,42°	−1,74°	1 Dm.	131°	757
$C_5H_{11}SH$ . . .	18°	0,84	+0,55°	+0,65°	„	118°—120°	751
$C_5H_{11}S_2CH_3$ . .	18,5°	0,836[1])	+2,85°	+3,41°	„	159°	738
$C_5H_{11}SC_2H_5CH_3J$	19°	1,057	+0,93°	+4,88°	„	—	—

Das bedeutet also, dass das in 18procent. wässriger Lösung gemessene Drehungsvermögen des Sulfinjodids sich ebenso, wie das des Thioäthers, als bedeutend grösser erwiesen hatte, als die optische Activität des Ausgangs-Alkohols. Schärfer jedoch trat die Erscheinung hervor, als ich dieselben Verbindungen darstellte, indem ich vom optisch-activen Amylalkohol ausging.[2])

	Siedep.	Mm.	t^0	α_D	d_0^t	$[\alpha_D]$
$C_5H_{11}OH$ . .	129°—129,2°	750	18°	− 3,35°	0,818	− 4,34°
$C_5H_{11}SH$ . .	146°—147,5°	754	18°	+ 5,92°	1,504	+ 3,95°
$C_5H_{11}SH$ . .	118°—119,5°	756	25°	+ 1,85°	0,8406	+ 2,20°
$C_5H_{11}SC_2H_5$.	158°—159°	752	19°	+11,50°	0,836	+13,75°
$C_5H_{11}SCH_3$.	138°—139°	751	19°	+10,33°	0,84	+12,30°

Die Ausbeute aller dieser Schwefelverbindungen aus dem Amyljodid war fast theoretisch, sie betrug gegen 95%. Die Thioäther werden durch Einwirkung der Jodide auf Amylmercaptid erhalten, das aus Mercaptan und Natriumäthylat dargestellt worden war.

Dieselben Thioäther zeigten vor ihrer Reinigung (von überschüssigem Schwefel durch längeres Stehenlassen mit BaO bei gewöhnlicher Temperatur):

	t^0	d_0^t	α_D	$[\alpha_D]$	$d\%$
$C_5H_{11}SC_2H_5$ . .	19°	0,8381	+12,33°	+14,71	—
$C_5H_{11}SCH_3$ . . .	19°	0,8426	+11,15°	+13,24	0,8586

Sodann erhielt ich aus dem Alkohol $C_5H_{11}OH$ von $\alpha_D = -4,40^0$ und dessen Jodide von $\alpha_D = +4,17^0$ Schwefelamyl, das unter 13 Mm. bei 95°—98° siedete.

[1]) $d\% = 0,8510$.

[2]) Denn je grösser die Anzahl der optisch-activen Radicale im Molekül ist, um so grösser ist das Drehungsvermögen der Substanz.

	Siedep.	Mm.	t^0	α_D	d_0^t	$[\alpha_D]$
$C_5H_{11}OH$ . . .	128°—129°	750	18°	—	—	— 4,40
$C_5H_{11}J$	145°—146°	745	18°	+ 6,25	1,5045	+ 4,15
$(C_5H_{11})_2S$ . . .	95°— 98°	13	20°	+20,50	0,8362	+24,52

Das specifische Gewicht des Thioäthers bei $0^0 d^0_0 = 0{,}853$.

Da ein so bedeutendes Drehungsvermögen, im Vergleich mit dem der gewöhnlichen Aether, sich nicht durch die Constitution der Moleküle erklären liess, d. h. durch das „Asymmetrieprodukt" nach Ph. A. Guye, so schrieb ich dasselbe dem besonderen Einflusse des Schwefelatoms zu, das unmittelbar an das optisch-active Radical gelagert ist. Daher erwartete ich, dass die Polyschwefelamylsulfide die Polarisationsebene noch stärker drehen würden, als die Monoschwefelverbindungen. In der That zeigte es sich, dass das Amyldisulfid, das durch vorsichtige Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Mercaptid $C_5H_{11}SNa$ in 80procent. theoretischer Ausbeute erhalten wird, ein dreimal grösseres specifisches Drehungsvermögen besitzt, als das Schwefelamyl:

	Siedep.	Mm.	t^0	α_D	d_0^t	$[\alpha_D]$
$C_5H_{11}OH$ . . .	—	—	20°	—	—	— 4,30
$(C_5H_{11})_2S_2$ . .	120°—122°	10	20°	+66,90	0,923	+72,48
Höhere Fract.	122°—123°	10	20°	+68,00	0,9234	+73,64

Die höhere Fraction des Disulfids besitzt ein noch stärkeres Drehungsvermögen, weil ihm Polysulfide beigemengt sind, jedoch weniger als $1\,^0/_0$, wie die Analyse gezeigt hatte.

Da sich aber vermuthen liess, dass die bei den Amylsulfiden beobachtete starke Drehung davon abhängt, dass, möglicher Weise, ihre Molekularformeln mehrere Male grösser sind, als die angenommenen[1]), so bestimmte ich deren Molekulargewicht nach der Methode von Raoult in Benzollösung bei verschiedener Concentration.

[1]) Das specifische Drehungsvermögen des Thioäthers selbst ist $[\alpha]_D^{20} = +73{,}64$.

Mol.-Gew.	Gefunden	Concentration	Gefunden	Concentration	Berechnet
$C_5H_{11}SC_2H_5$ . .	129	4,9 %	126	2,5 %	132
$(C_5H_{11})_2S_2$ . . .	202	8,3 „	209	17,02 „	206

Um den Einfluss des gelösten Schwefels auf das Drehungsvermögen der oben beschriebenen Thioäther zu bestimmen, mussten die Thioäther, da der Schwefel in ihnen unlöslich ist, in Schwefelkohlenstoff gelöst werden, worauf dann das Drehungsvermögen der Lösung, vor und nach dem Lösen des Schwefels in letzterer, in einer den weiter unten angegebenen Verhältnissen entsprechenden Mengen, bestimmt wurde. (Die erhaltenen Resultate waren negativ, denn die gefundenen Unterschiede sind auf Rechung der Versuchsfehler zu setzen.)

	Gehalt an Thioäther	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Lösungsmittel
$(C_5H_{11})_2S$	23,2 %	+ 5,33°	+23,02°	CS_2
$(C_5H_{11})_2S+S$	23,2 „	5,43°	23,33°	
$(C_5H_{11})S_2$ [1])	23,1 „	19,50°	72,73°	
$(C_5H_{11})S_2+S$	23,1 „	19,70°	72,82°	
$(C_5H_{11})_2S_3$ [2])	23,1 „	16,10°	78,55°	C_6H_6

Unter dem Einflusse des von mir zufällig entdeckten starken Drehungsvermögens der Thioäther, im Vergleich mit der optischen Activität der gewöhnlichen Aether[3]), machte ich die Voraussetzung, dass (1.) das Drehungsvermögen eines optisch-activen Radicals sich unter dem starken Einflusse der Elemente befinde, die das Molekül der optisch-activen Verbindung bilden. Indem ich sodann das Drehungsvermögen[4]) des Thioäthers $(C_5H_{11})_2S$ mit der unbedeutenden Drehung des entsprechenden Sauerstoffäthers[5]) zusammenstellte und dabei in Betracht zog, dass das Drehungsvermögen vom Amylchloride zum Amyljodide

[1]) Das specifische Drehungsvermögen des Thioäthers selbst ist $[\alpha]_D^{20} = +73{,}64$.

[2]) Diese Angabe ist hier nur gelegentlich gemacht.

[3]) Vergl. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1896, **28**, 320 und Bull. a. a. O.

[4]) In diesen Fällen ist es einerlei, ob man bei den verschiedenen Substanzen $\alpha/_D$ oder $[\alpha]_D$ oder $[M]_D$ vergleicht; die Schlüsse bleiben unverändert.

[5]) Guye u. Chavanne, Compt. rend. **120**, 452.

stetig zunimmt, zog ich den Schluss, dass (2.) in jeder (richtiger in der VII. und VI.) Gruppe des periodischen Systems der Elemente der Einfluss des Elementes auf die optische Activität des mit ihm verbundenen Radicals desto stärker ist, ein je grösseres Atomgewicht dieses Element besitzt. Meine Erwartung bestätigte sich, denn das mit meiner Zustimmung von L. Tschugajew[1]) dargestellte Selenamyl, $Se(C_5H_{11})_2$, zeigte ein fast zweimal stärkeres Drehungsvermögen, als das von mir oben beschriebene Schwefelamyl, $S(C_5H_{11})_2$. Indem ich dann andrerseits die wenigen bekannten Daten in Bezug auf das (specifische) Drehungsvermögen der Amylverbindungen der Elemente zusammenstellte, die zu verschiedenen Gruppen des periodischen Systems gehören — wobei zur Vergleichung die (specifische) Drehung durch die Anzahl der das Molekül bildenden optisch-activen Radicalen zu dividiren war — konnte ich mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, dass (3.) der Einfluss der Elemente auf die optische Activität von der VII. zur V. Gruppe stark zunimmt, was in der That aus Folgendem zu ersehen ist:

	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für ein Amyl
Chloramyl[2])	+ 1,24°	+ 1,24°
Bromamyl[2])	+ 3,50°	+ 3,50°
Jodamyl[2])	+ 5,41°	+ 5,41°
Isoamyl-l-Amyläther . .	+ 0,70°	+ 0,70°
Schwefelamyl	+24,52°	+12,26°
Selenamyl.	+40° (?)	+20° (?)
Diamylamin	+ 5,59°	+ 2,80°

[1]) Mitgetheilt am 13. Mai 1898 in der Chemischen Section der Ges. von Freunden der Naturforschung in Moskau, als das von ihm erhaltene Präparat noch nicht gereinigt war.

[2]) Diese Verbindungen wurden aus dem Amylalkohol $[\alpha]_D = -5,7°$ erhalten, die übrigen aus dem Alkohol $[\alpha]_D = -4,4°$, dem das Bromamyl $[\alpha]_D = +2,51°$ und das Jodamyl $[\alpha]_D = +4,17°$ entsprechen. Vergl. Le Bel, Bull. [2] **25**, 545, Guye, Compt. rend. **120**, 1345. In der „Étude sur la dissymetrie" schreibt Guye 1891 dem Triamylamin eine viel stärkere spec. Drehung zu.

	$[\alpha]_D/3$		$[\alpha]_D/2$		$[\alpha]_D$
N	+2,80°	O	+ 0,70°	F	?
↙		S	+12,26°	Cl	+1,24°
	↓	Se	+20° (?)	Br	+3,50°
		—	—	J	+5,41°

Dem Mitgetheilten ist jedoch noch zuzusetzen, dass (4.) der Einfluss des Elementes auf die optische Activität des Radicals scheinbar nur in dem Falle scharf hervortritt, wenn die Atome des vorliegenden Elementes mit diesem Radicale unmittelbar verbunden sind. So beschaffen sind nun alle oben erwähnten Verbindungen, in denen das Drehungsvermögen des Amyls sich unter dem Einflusse der neben ihm lagernden Atome verschiedener anderer Elemente befindet. Andrerseits z. B. ist die optische Activität des schwefelsauren Amyls[1]) gering, sie unterscheidet sich von dem Drehungsvermögen der Thioäther und gleicht dem aller derjenigen Verbindungen, in denen das Amyl durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms mit dem optisch inactiven Theile des Moleküls verbunden ist. Aus dem Angeführten wird es vielleicht auch erklärlich, dass das essigsaure Amyl $(\alpha)_D = +2{,}50°$ zeigt[2]), denn das Amyl unterliegt in dieser Verbindung dem Einflusse des mit ihm verbundenen Sauerstoffs, während die Amylessigsäure[2]) $(\alpha)_D = +8{,}53°$ zeigt und deren Aethylester[2]) $(\alpha)_D = +6{,}56°$, wobei in letzterem das optisch-active Radical unmittelbar mit dem Kohlenstoffe verbunden ist. Freilich verfügen wir noch über viel zu wenig Daten und kennen bis jetzt noch nicht einmal das Drehungsvermögen von $C(C_5H_{11})_4$, obgleich eine ziemlich grosse Anzahl anderer optisch-activer Amylverbindungen bekannt ist. Aus diesem Grunde zog ich weitere Schlussfolgerungen als die Thatsachen erlaubten nur in so weit, als dies zur Erklärung der Hypothese nöthig war, die mir nach den schon vor drei Jahren gemachten Beobachtungen und Zusammenstellungen als Richtschnur diente. Weitere Untersuchungen werden zeigen, wie weit sich meine vorläufigen Schlussfolgerungen rechtfertigen lassen. Es wird sich wahrscheinlich herausstellen, dass die Ver-

[1]) $SO_2(OC_5H_{11})_2$ $[\alpha]_D = +3{,}90°$.

[2]) Walden, Zeitschr. phys. Chem. 15, 642.

bindungen, in denen neben dem Amyl die Atome anderer Elemente lagern, ein gewaltiges Drehungsvermögen besitzen; darin bestärkt mich, ausser dem Obengesagten, auch die bekannte Thatsache, dass die Salze der Molybdän- und Wolframsäure, die Borsäure und ähnliche einen starken Einfluss auf die optische Fähigkeit organischer Verbindungen[1]) ausüben. Die optische Activität der von mir beschriebenen Substanzen ist relativ sehr bedeutend; daher wird sich eine Gesetzmässigkeit an analogen Verbindungen möglicher Weise leichter beobachten lassen, und der Unterschied in den Daten der optischen Activität wird von den Grenzen der Versuchsfehler genügend entfernt sein. Es ist dies in der Beziehung nicht unwichtig, als die Erforschung der optischen Activität bis jetzt ein starkes Hinderniss unter Anderem darin findet, dass das Drehungsvermögen der Amylverbindungen sehr schwach ist, diese letzteren aber in anderen Beziehungen für die Untersuchung sehr bequem sind. Es können daher Untersuchungen in dem von mir gezeigten Gebiete, das nicht zu der Sphäre der reinen Kohlenstoffverbindungen gehört, wohl Interesse erwecken.

Zum Schlusse halte ich es nicht für überflüssig zu bemerken, dass obgleich die oben angeführten Thatsachen der Hypothese von Guye widersprechen, sie derselben dennoch ihre Entstehung verdanken. Diese Hypothese veranlasste mich, das Drehungsvermögen aller Schwefelverbindungen zu untersuchen, die ich eigentlich zu einem anderen Zwecke dargestellt hatte; hierbei zeigte sich unerwartet und scharf der Einfluss des Elementes auf die optische Activität. Es scheint mir folglich, dass auf die Grösse des Drehungsvermögens nicht das „Asymmetrieprodukt" des Moleküls und nicht sowohl der chemische Charakter der Verbindung von Einfluss ist, als vielmehr die Natur der diese letzteren bildenden Atome und namentlich desjenigen unter ihnen, das unmittelbar mit dem optisch-activen Complexe verbunden ist.

Nachschrift. Vorliegende Abhandlung war bereits niedergeschrieben und der Inhalt derselben in der Section für Chemie der Gesellschaft von Freunden der Naturforschung in Moskau am 13. Mai 1898 von mir mitgetheilt, als von Hrn. G. Tschugajew, der an dieser Sitzung

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 1898, S. 196, 219, 221 ff.

Theil genommen hatte, eine Arbeit veröffentlicht wurde[1]), über die ich gezwungen bin Folgendes zu sagen. Diese Arbeit von Hrn. Tschugajew ist ohne mein Wissen und nachdem derselbe meine Mittheilung, die ich hier veröffentliche, angehört hatte, im Drucke erschienen. Auf den letzten drei Seiten seiner Abhandlung theilt Hr. Tschugajew, indem er „von der interessanten Beobachtung von Brjuchonenko des Jahres 1896 ausgeht", eine Arbeit über die optisch-activen Amylverbindungen $C_5H_{11}SCSOC_2H_5$, $C_2H_5SCSOC_5H_{11}$ und $SO(OC_5H_{11})_2$ mit, spricht Gedanken über den Einfluss der Elemente auf die optische Activität, sowie über das Verhältniss dieser Frage zum periodischen System aus und erklärt zum Schlusse, dass er eine Untersuchung über den Einfluss des Quecksilbers auf das optisch-active Amyl[2]) angefangen habe. Verfasser sucht zu beweisen, dass er alles dieses gemacht habe zur Entscheidung der ihn interessirenden Frage über den Einfluss der Stellung der Phenylgruppe auf die optische Activität des Complexes, und dass seine Untersuchung der meinigen[3]) nicht hinderlich sei, von der er in einer Anmerkung spricht, jedoch ohne mich zu nennen. Mit keinem Worte erwähnt er auch seiner Arbeit über die Selenverbindung, $Se(C_5H_{11})_2$, die er noch 1896 mit meiner Zustimmung[4]) ausgeführt hatte. Aus der Abhandlung des Herrn Tschugajew folgt, dass er seine Arbeit über den Einfluss der Stellung des Schwefels ohne meine Zustimmung gemacht hat.[5]) Es bleibt hinzuzusetzen, dass er, nach dem Selen, nun den Einfluss anderer Elemente untersucht und zwar nicht nur ohne meine Zustimmung, sondern trotz meiner zweimaligen Warnung im Mai d. J. Die Möglichkeit der zufälligen Gleichzeitigkeit des Erscheinens der Arbeit von Hrn. Tschugajew und der von mir ist ausgeschlossen, sowohl auf Grund des oben Auseinandergesetzten, als auch deswegen, weil ich, seiner liebenswürdigen Einladung Folge leistend, einen Theil dieser meiner Arbeit[6]) in seinem Laboratorium beim „Bakteriologischen Institute" in Moskau ausgeführt habe, wofür ich Hrn. Tschugajew sehr erkenntlich bin.

---

[1]) Ber. **31**, 291 (1898).

[2]) In dem Tages-Anzeiger des X. Congresses russischer Naturforscher von 1898 (Nr. 10) kündigt Hr. Tschugajew an, dass er dieselbe bereits ausgeführt habe.

[3]) „Ueber die optische Activität der Schwefelverbindungen", a. a. O.

[4]) Er hat dies in der Sitzung der chemischen Section vom 18. Mai 1898 selbst zugegeben.

[5]) Leider ist aus dieser Abhandlung nicht zu ersehen, in wie weit er selbst in seiner Arbeit über den Einfluss der Phenylgruppe unter dem Einflusse meiner ihm schon bekannten, aber damals noch nicht veröffentlichten Beobachtungen und Combinationen stand. Es wäre aber nicht richtig, wenn der Leser auf Grund der deutschen Abhandlung des Hrn. Tschugajew, sowie seiner Bemerkung im Tages-Anzeiger des X. Congresses in Nr. 10, den Schluss ziehen sollte, dass die Arbeiten des Hrn. Tschugajew selbstständig und original seien.

[6]) Und zwar die Bestimmung der optischen Activität mit Hülfe des in seiner Verwahung befindlichen Polarisations-Apparates von Landolt.

A. Brjuchonenko.

Mittheilungen aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

Zur Kenntniss der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen;

von

F. Foerster und F. Jorre.

1. Einleitung.

Bei Versuchen über die Entstehung von chlorsauren Salzen durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen stellte sich das Bedürfniss heraus, etwas genauer den Mechanismus der Bildung der chlorsauren Salze bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien zu kennen. Angesichts der in den hierauf bezüglichen Angaben der Lehrbücher herrschenden Verwirrung und Ungenauigkeit waren eigene Versuche nöthig, durch welche wir uns bemühten, selbständig zur Klarheit über diese Verhältnisse zu gelangen. Ueber die dabei gewonnenen Ergebnisse soll im Folgenden berichtet werden. Bei dem erwähnten Zustande der einschlägigen Litteratur glaubten wir hierbei, auch solche Versuche eingehend mittheilen zu sollen, welche mehr zur Beleuchtung bereits bekannter als zur Festlegung neuer Thatsachen angestellt wurden.

Ueber die Art der Einwirkung von Chlor auf Alkalihydrate äussert sich Gay-Lussac in seiner klassischen Arbeit „Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen“ [1]) wörtlich folgendermaassen: [2])

„Solange man den Neutralisationspunkt [d. h. beim Einleiten von Chlor in Alkalilauge] noch nicht erreicht hat, hält sich das Bleichsalz bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung, wenigstens sind die Fortschritte [d. h. der Umwandlung in Chlorat] nur sehr langsam. Ueberschreitet man aber die Neutralisation, so nimmt der Gehalt des Bleichsalzes sehr

[1]) Ann. Chem. **43**, 153—184 u. Compt. rend. **14**, 927. Beide Arbeiten haben denselben Wortlaut.

[2]) a. a. O. 182—184.

schnell ab; es entwickelt sich Sauerstoff in kleinen Blasen, im Verhältniss von 2—3 % des ganzen Gehaltes in dem Bleichsalz, und es entsteht chlorsaures Salz. Diese Wirkungen treten beim Chlorkalk wie beim Chlorkali ein, und sie sind, in gewissen Grenzen wenigstens, unabhängig von ihrem Concentrationsgrade. . . .

„Nach den vorhergehenden Resultaten ist die zur Fabrikation des chlorsauren Kalis günstigste Bedingung die, dass man die alkalische Auflösung schwach übersättigt. Die Umwandlung des chlorigsauren Salzes [Gay-Lussac nennt unsere unterchlorigsauren Salze chlorigsaure Salze] in chlorsaures geht alsdann freiwillig oder höchstens in der Siedehitze vor sich. . . .

„Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis muss man also verhindern, dass sich die Temperatur vor dem Punkt der Sättigung mit Chlor zu sehr erhöht; man muss die Auflösung schwach mit Chlor übersättigen und sich selbst überlassen oder bis 80°—90° erhitzen."

Diese Angaben lassen keinerlei Zweifel zu; trotzdem treten sie uns in der späteren chemischen Litteratur kaum, oder wenigstens nicht unentstellt entgegen. Am genauesten noch fanden wir sie im Gmelin-Kraut'schen Handbuche[1]) wiedergegeben. Es heisst dort von der Chlorsäure, dass sie sich in Gestalt ihrer Salze bildet „beim Zusammenbringen von Chlor mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien, und zwar stets aus dem zu Anfang sich bildenden unterchlorigsauren Salz, indem dieses besonders bei Einwirkung von Licht und Wärme und bei Ueberschuss von Chlor in Chlormetall und chlorsaures Salz zerfällt. Die frühere Ansicht von Berthollet, Robiquet u. A., dass bei grösserer Verdünnung besonders Chloralkali (d. h. Chlormetall und unterchlorigsaures Salz) entstehe, bei grösserer Concentration, wo das chlorsaure Salz krystallisirt, vorzugsweise dieses, hat sich nicht bestätigt; auch bei grosser Verdünnung entsteht nach Gay-Lussac unter Einwirkung von Wärme und überschüssigem Chlor chlorsaures Salz."

Trotz alledem ist eine an die alte Berthollet'sche Auffassungsweise sich anlehnende Art der Darstellung dieser Dinge in unseren Lehr- und Handbüchern die herrschende

[1]) 7. Auflage, 1, 2, S. 868.

geblieben.[1]) Mehr oder minder eingeschränkt wird angegeben, dass auf kalte verdünnte Alkalilaugen Chlor unter Bildung von Hypochloriten einwirkt:

$$2\,KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O, \qquad (1)$$

während es in heissen und concentrirten Alkalilaugen Chlorat erzeugt, im Sinne der Gleichung:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Wiederholt ist man sich auch wohl bewusst, dass die letztere Gleichung einem thatsächlichen Vorgange nicht entspricht, und es wird dann angegeben, dass sie eigentlich zwei Phasen des Vorganges einschliesst, von denen die erste der Gleichung 1 entspricht, die zweite aber durch die Gleichung

$$3\,KClO = KClO_3 + 2\,KCl \qquad (3)$$

wiederzugeben sei, und dass eben der letztere Vorgang in concentrirter Lösung und in der Hitze sich vollziehe.

Es wird hierbei die Möglichkeit der Chloratbildung in der Kälte ganz übersehen und der von Gay-Lussac als wesentlich erkannte Umstand, dass ein kleiner Chlorüberschuss für eine glatte und vollständige Chloratbildung erforderlich ist und das Chlor zweckmässig auf nicht erhitzte Alkalilösungen zu wirken hat, völlig vernachlässigt.

Dass derartig ungenaue Angaben in einer so grundlegenden Frage, wie die nach der Einwirkungsweise von Chlor auf Alkalien, auch in die neueren Auflagen unserer verbreitetsten Lehrbücher wieder aufgenommen sind, ist um so auffälliger, als vor 13 Jahren Lunge und Landolt die Erfahrungen Gay-Lussac's aufs Neue gemacht haben.[2]) Sie wiesen nach, dass für die technische Erzeugung des Calciumchlorats beim Liebig'schen Verfahren für die glatte Umwandlung von Cal-

---

[1]) Das einzige uns zugängliche Lehrbuch der anorganischen Chemie, welches hiervon eine Ausnahme macht, ist dasjenige von Rammelsberg, wo die Wirkung eines Chlorüberschusses wohl gewürdigt ist (5. Aufl. S. 61); aber die für die Chloratbildung gegebene Gleichung $KClO + 4\,KOH + 2\,Cl_2 = KClO_3 + 4\,KCl + 2\,H_2O$ beruht auf einem Missverständniss.

[2]) Chem. Ind. 1885, S. 344.

ciumhypochlorit in Chlorat das Vorhandensein eines kleinen Chlorüberschusses die wichtigste Bedingung sei.

Ihre Versuche ergaben Folgendes: Solange man in eine Kalkmilch nicht mehr Chlor einleitet, als höchstens dem vorhandenen Kalkhydrat äquivalent ist, bildet sich fast ausschliesslich Calciumhypochlorit und nur in ganz unbedeutender Menge Calciumchlorat. Auch wenn man die Flüssigkeit 2 Stunden lang auf 50°—60° erhitzt, ändert sich das Verhältniss von Hypochlorit zu Chlorat in ihr kaum; erst bei 70° beginnt eine langsame Verschiebung zu Gunsten des Chlorats und wird bei 90° lebhafter. Aber selbst nach mehrstündigem Kochen der Lösung am Rückflusskühler hatte sich etwa nur ein Viertel ihres ursprünglichen Hypochlorits in Chlorat verwandelt, während gleichzeitig 30% des Bleichchlors durch Sauerstoffentwicklung verloren gegangen waren. Daraus folgern die Verfasser mit Recht, dass die Umwandlung von Chlorkalk in Chlorat durch blosses Erhitzen der Lösung, also die obiger Gleichung (3) entsprechende Reaction, ein sehr ungünstig verlaufender Vorgang ist. Leitet man aber einen, wenn auch nur geringen Ueberschuss von Chlor in die Kalkmilch ein, so ist schon bei gewöhnlicher Temperatur die Chloratbildung eine sehr lebhafte, steigert sich bei 50° und ist nach mehrstündigem Erwärmen bis 100° eine fast vollständige, ohne dass dabei ein nennenswerther Verlust durch Entweichen von Sauerstoffgas stattfände. Das Chlor nimmt an der Umsetzung nicht Theil; Lunge und Landolt erblicken die Art seiner Bethätigung darin, dass es, wie ja feststeht, unterchlorige Säure in Freiheit zu setzen vermag, welche dann ihrerseits Hypochlorit zu Chlorat oxydirt und wieder freies Chlor giebt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & Ca(ClO)_2 + 4\,Cl + 2\,H_2O = CaCl_2 + 4\,HClO \\ \text{b)} & 2\,Ca(ClO)_2 + 4\,HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 \\ & \qquad + 4\,Cl + 2\,H_2O \end{array}\right\}. \qquad (4)$$

In der letzten Zeit hat Bhaduri[1]) die Umwandlung der Alkalihypochlorite in Chlorate bei Gegenwart von Alkali studirt, und gefunden, dass auch diese nur bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluss des Lichtes mit einigermaassen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, S. 385.

nennenswerther Geschwindigkeit verläuft, doch nie ohne von einem Nebenvorgange im Sinne der Gleichung

$$2\,MOCl = 2\,MCl + O_2 \qquad (5)$$

begleitet zu sein.

Unsere Versuche haben nun die Beobachtungen von Gay-Lussac sowie diejenigen von Lunge und Landolt völlig bestätigt. Wir haben versucht, die Art des Einflusses eines Chlorüberschusses näher zu deuten, und sind durch unsere Versuche dazu geführt worden, die von Lunge und Landolt in den Gleichungen (4) zum Ausdruck gebrachte Vermuthung im Wesentlichen zu bestätigen. Wir fanden, dass die Chloratbildung, wenn man von der durch Licht oder Wärme hervorgerufenen freiwilligen Umlagerung der Hypochlorite absieht, ein Oxydationsvorgang ist. Derselbe kann unter gewissen Umständen durch Elektrolyse von alkalischen Chloridlösungen herbeigeführt werden, oder durch die Einwirkung der freien unterchlorigen Säure auf Hypochlorite oder Chloride. Hält man im letzteren Falle die freie unterchlorige Säure als auch das Hypochlorit in geeigneter Concentration, so kann die Chloratbildung fast völlig glatt und eindeutig sich vollziehen und bei mässig gesteigerter Temperatur in ganz kurzer Zeit sich vollenden.

2. Ueber die Art der Ausführung der Versuche.

Unsere Versuche über das Verhalten der Hypochlorite wurden, ausser mit Lösungen des käuflichen Chlorkalks, zum grossen Theil mit concentrirten Lösungen von Natriumhypochlorit durchgeführt, und zwar wurde diesem vor dem betr. Kaliumsalz der Vorzug gegeben, um die durch die Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorats möglicherweise hervorgebrachten Besonderheiten im Reactionsverlauf auszuschliessen.

Die erforderlichen Natriumhypochloritlösungen wurden aus einer etwa 30 Grm. Natronhydrat in 100 Ccm. enthaltenden Natronlauge für jeden Versuch frisch dargestellt durch Einleiten von elektrolytisch an einer Platinanode erzeugtem Chlor.[1])

[1]) Die Anwendung des in Bomben käuflichen flüssigen Chlors war für uns ausgeschlossen, da das uns zur Verfügung stehende Präparat einige Hunderttheile Kohlensäure enthielt. Da auch carbonatfreier Braun-

Dabei dehnt sich das Volumen der Lösung nicht unerheblich aus; will man aliquote Theile titriren, so muss man zur Bewerthung der Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen in jedem Augenblicke das Volumen der Lösung kennen. Deshalb wurde die Natronlauge zur Behandlung mit Chlor in einen hohen Messcylinder gebracht, welcher dabei, vor Licht geschützt, zur Vermeidung grösserer Temperatursteigerung in Leitungswasser von Zimmertemperatur eingesetzt wurde. Die so hergestellten Hypochloritlösungen waren von rein gelber Farbe und zeigten den bekannten faden Geruch nach verdünnter unterchloriger Säure.

War der gewünschte Sättigungsgrad erreicht, so wurden die erhaltenen Lösungen in mit Glasstöpseln verschlossenen Glasfläschchen im Dunkeln unter den für den betr. Versuch gewählten Bedingungen sich selbst überlassen und ihr Inhalt von Zeit zu Zeit auf seinen Gehalt an Hypochlorit und Chlorat untersucht.

Die Bestimmung des Hypochloritgehaltes lässt sich mit grosser Schärfe und Zuverlässigkeit mittels arseniger Säure nach dem Verfahren von Penot ausführen.

Der Chloratgehalt der Lösungen lässt sich bei der Veränderlichkeit der Hypochlorite nur indirect ermitteln, indem man den gesammten im Hypochlorit und im Chlorat in der Lösung vorhandenen activen Sauerstoff (den wir im Folgenden immer kurz als „Gesammtsauerstoff“ bezeichnen wollen) bestimmt und den Hypochloritsauerstoff davon abzieht.

Das auf der Oxydation von Ferrosulfatlösung durch freie Chlorsäure beruhende Bestimmungsverfahren ist auch bei Gegenwart von wenig Hypochlorit ein recht genaues. Sind aber grössere Mengen des letzteren vorhanden, so fanden wir bei der Bestimmung des „Gesammtsauerstoffs“ ähnliche Schwierigkeiten, wie sie Wohlwill kürzlich errörtert hat.[1])

Wir waren daher Herrn Prof. Dr. W. Hempel sehr dankbar, als er uns eine im hiesigen Laboratorium seinerzeit von Fogh[2]) bei der Bestimmung von Hypochloriten neben

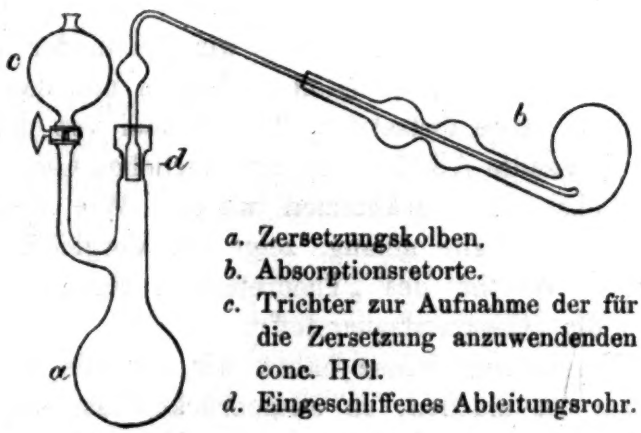
stein in genügender Menge schwer zu beschaffen war, blieb obiges, übrigens sehr bequeme Verfahren allein übrig.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, S. 63.

[2]) Dissertation Jena, 1889, S. 23 (Druck bei B. G. Teubner in Dresden).

Chloraten angewandte Arbeitsweise empfahl, welche darauf beruht, dass man die Lösung mit starker Salzsäure in der Siedehitze zersetzt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auffängt.

Den von uns hierzu benutzten Apparat zeigt die nebenstehende Zeichnung, welche eine nähere Beschreibung der damit verfolgten Arbeitsweise überflüssig macht. Es mag genügen, zu bemerken, dass der Apparat sich ausgezeichnet bewährt hat[1]), und dass seine Anwendbarkeit auch zur Analyse hoch concentrirter Hypochloritlösungen ausser Zweifel steht, da diese beim Uebergiessen mit starker Salzsäure nach besonderen sorgfältigen Versuchen keine Spur von Sauerstoffgas abgeben.



a. Zersetzungskolben.
b. Absorptionsretorte.
c. Trichter zur Aufnahme der für die Zersetzung anzuwendenden conc. HCl.
d. Eingeschliffenes Ableitungsrohr.

Bhaduri hat zur Zersetzung von Hypochloriten Phosphorsäurelösung angewandt, da diese Chlorate nicht zu zersetzen vermag. Da aber, wie weiter unten gezeigt wird, überschüssige Säuren Hypochlorite stets nur zum Theil in Chlor, zum anderen aber in Chlorate verwandeln, so muss man auf diese Weise zu wenig Hypochlorit und zu viel Chlorat finden.

Von besonderer Wichtigkeit war es für uns, den jeweiligen Grad der Sättigung des Alkalihydrates zu bestimmen. Blattner[2]) hat zu diesem Zweck ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass Phenolphtaleïn von unterchlorigsauren Salzen nicht, von freier unterchloriger Säure jedoch leicht zerstört wird. Titrirt man also mit Normalsäure bis zum Verschwinden der

[1]) Der Apparat wurde von der Firma Greiner und Friedrichs in Stützerbach geliefert.

[2]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie 3, S. 385.

Rothfärbung der Lösung, so entspricht der Verbrauch an Säure dem vorhandenen freien Alkali. Dieses Verfahren giebt bei höheren Gehalten an Alkalihydrat befriedigende Ergebnisse; bei geringer Concentration des Alkalis sind sie aber unscharf, da einerseits Phenolphtaleïn Hypochlorite zersetzt, andererseits die freie unterschlorige Säure schon in neutraler Lösung durch Hydrolyse vorhanden ist und je nach ihrer durch die vorhandene Lösungsmenge bedingten Concentration mehr oder weniger schnell das Phenolphtaleïn zerstört. Dass eine Hypochloritlösung ungefähr neutral ist, lässt sich daran erkennen, dass ein Tropfen Phenolphtaleïn sie auf kurze Zeit roth färbt, bald darauf aber die Lösung wieder farblos und jetzt auf Alkalizusatz nicht wieder roth wird.

Am sichersten konnten wir den neutralen Punkt immer noch auf die Weise ermitteln, dass wir den in der Flüssigkeit erscheinenden Gesammtsauerstoff verfolgten und das Einleiten des Chlors so lange fortsetzten, bis wir dem von der Theorie für die angewandte Alkalimenge erforderlichen Gesammtsauerstoff möglichst nahe gekommen waren. Wie weit dies in jedem einzelnen Falle gelang, zeigt ein Vergleich der stets angegebenen Werthe des „Theoretischen Sauerstoffgehaltes“ mit denen für „Gesammtsauerstoff“.

Die Versuchsergebnisse haben wir, um alle mit einander vergleichbar zu machen, so ausgedrückt, dass wir stets den Gehalt von 100 Ccm. der Lösungen an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff, bezw. Gesammtsauerstoff, in Grammen aus den Titrationen berechnet haben, gleichgültig welches Lösungsvolumen zu dem betreffenden Versuche angewandt war. Um die Umrechnung der so ermittelten Zahlen auf sonst gewählte Ausdrucksweisen zu erleichtern, sei bemerkt, dass eine Hypochloritlösung von 1 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. einer Lösung von 4,43 Grm. bleichendem Chlor, bezw. von 2,72 Grm. Chlormonoxyd in 100 Ccm., bezw. von 1393 Gay-Lussac'schen chlorometrischen Graden entspricht.

3. Ueber das Verhalten alkalischer oder neutraler starker Natriumhypochloritlösungen.

50 Ccm. einer 14,70 Grm. NaOH enthaltenden Lösung gaben beim Einleiten von Chlor, als die Lösung eine deutlich

gelbe Farbe angenommen hatte, 3,8 Grm. Hypochlorit- und ebensoviel Gesammtsauerstoff auf 100 Ccm.; der Chlorstrom wurde abgestellt, als der Hypochloritsauerstoff in Uebereinstimmung mit dem Gesammtsauerstoff 5,0 Grm. in 100 Ccm. betrug, während die Theorie unter Berücksichtigung der eingetretenen Volumenvermehrung 4,97 Grm. activen Sauerstoff verlangte.

Man sieht, dass auch in sehr concentrirter Alkalilauge Chlor zunächst nichts als Hypochlorit erzeugt. Ganz so glatt verläuft der Vorgang freilich nicht immer; oft zeigen sich auch kleine Mengen Chloratsauerstoff, die aber leicht auf 2—4 v. H. des Gesammtsauerstoffes sich halten lassen. Diese treten aber erst gegen Ende der Sättigung des Alkalis auf. Im Gegensatz hierzu fand Bhaduri[1]), dass schon, wenn das freie Alkali zur Hälfte oder zu drei Vierteln gesättigt war, erheblich höhere Antheile an Chloratsauerstoff entstanden waren. Diese Abweichung dürfte wohl durch den oben gekennzeichneten Fehler in dem von Bhaduri angewandten analytischen Verfahren hervorgerufen sein.

Die vorerwähnte Lösung wurde nun längere Zeit sich selbst überlassen; ein Theil von ihr wurde stark verdünnt und ebenfalls längere Zeit bei Zimmertemperatur (18°) beobachtet. Die erstere Lösung zeigte folgendes Verhalten:

Uebersicht 1.

Zeit nach Abstellen des Chlorstroms	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	% des in Chloratsauerstoff umgewandelten Hypochloritsauerst.	% des durch Gasentwicklung verlorenen Hypochloritsauerst.
Anfangs	5,00	0,0	—	—
Nach 2 Stunden	4,75	0,25	5,0	0,0
„ 26 „	4,74	—	—	—
„ 50 „	4,68	—	—	—
„ 70 „	4,62	0,38	7,6	0,0
„ 14 Tagen	4,24	—	—	—
„ 4 Wochen	4,15	0,71	14,2	2,8

[1]) a. a. O.

Die verdünnte Lösung zeigte:

Anfangs,	nach 26,	50,	70 Stunden
0,48	0,47	0,47	0,46 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.

Die Chloratbildung in neutralen, auch recht concentrirten Hypochloritlösungen ist also bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame. In der Hitze verläuft sie schneller, ist aber bei 50° immer noch sehr träge, wie folgende Versuche zeigen:

Uebersicht 2.

Temperatur 50°. Theoretischer Sauerstoffgehalt 4,97 Grm.

Zeit	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	% des in Chloratsauerstoff umgewandelten Hypochloritsauerstoffs	% des durch Gasentwicklung verlorenen Hypochloritsauerstoffs
Anfangs	4,90	0,03	—	—
Nach 1 Stunde	4,67	0,19	3,3	1,4

Die jetzt verbliebene Lösung wurde, nachdem sie erkaltet war, auf 90° erhitzt.

Anfangs	4,60	0,26	—	—
Nach 1 Stunde	2,61	2,09	43,3	3,7
„ 2 Stunden	1,23	3,34	67	6,3

Bei 90° erstreckt sich also im vorliegenden Falle die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat schon auf mehr als die Hälfte von jenem Salze, doch tritt mit dem Lebhafterwerden dieses Vorganges auch ein durch Entweichen freien Sauerstoffs bedingter immer grösserer Verlust an activem Sauerstoff ein.

Bei Gegenwart von freiem Alkali erscheinen die Dinge kaum verändert; nur bei gewöhnlicher Temperatur wird das Hypochlorit dadurch etwas beständiger. Dies zeigen die in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Versuche:

Uebersicht 3.

Zeit	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	% des Hypochloritsauerstoffs, in Chloratsauerstoff umgewandelt	% des Hypochloritsauerstoffs durch Gasentwicklung verloren
a) Theoretischer Sauerstoffgehalt 5,06 Grm.; Gesammtsauerstoff 4,81 Grm. in 100 Ccm.; freies Natronhydrat 1,25 Grm. in 100 Ccm.				
Temperatur 18°.				
Anfangs	4,71	0,10	—	—
Nach 6 Tagen	4,71	0,11	0,0	0,0
„ 14 „	4,62	0,19	1,9	0,0
b) Theoretischer Sauerstoffgehalt 5,15 Grm; Gesammtsauerstoff 4,61 Grm. in 100 Ccm.; freies Natronhydrat 4,6 Grm. in 100 Ccm.				
Temperatur 16–20°.				
Anfangs	4,58	0,03	—	—
Nach 8 Tagen	4,42	0,18	3,3	0,2
„ 14 „	4,25	0,31	6,1	1,5
„ 4 Wochen	3,83	0,61	12,4	5,9
Temperatur 50°.				
Nach 1 Stunde	4,30	0,25	4,8	1,3
Temperatur 90°.				
Nach 1 Stunde	1,98	2,30	50	7,6

Es zeigt sich auch hier wieder als stetige Begleiterscheinung der Chloratbildung unmittelbar aus Hypochlorit eine Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Gegenüber den von Lunge und Landolt an den viel verdünnteren Chlorkalklösungen gemachten Beobachtungen ist hier der Sauerstoffverlust verhältnissmässig gering.[1])

Man sieht aber aus den Angaben der Uebersicht 3 schon, dass mit steigendem Alkaligehalt eher eine grössere als eine kleinere Zersetzlichkeit bei den Natriumhypochloritlösungen hervortritt. Als ferner zwei Lösungen, von denen jede Anfangs 3,71 Grm. Hypochloritsauerstoff und 0,13 Grm. Chloratsauerstoff, und die eine 1 Grm., die andere 10 Grm. freies Natronhydrat in 100 Ccm. enthielten, 2 Stunden lang auf 90° erhitzt wurden, waren bei der schwächer alkalischen 59,3% des Hypochlorits in Chlorat verwandelt und 10,5% des activen Sauer-

[1]) Vergl. auch die hierauf bezüglichen Angaben von Bhaduri.

stoffs als Sauerstoffgas verloren worden, während für die stärker alkalische Lösung die betreffenden Werthe sich auf 57,2% und 19,7% beliefen. Es wird also mit zunehmendem Alkali in der Hitze vornehmlich die Reactionsgeschwindigkeit des Vorganges $2\,NaOCl = 2\,NaCl + O_2$ gesteigert. Auch dies ist schon von Gay-Lussac beobachtet worden, welcher fand, dass gelöste Bleichsalze in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in 6 bis 8 Stunden bei 100° 3% bis 13%, bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali aber 30% bis 37% ihres Hypochloritsauerstoffs durch Entweichen von Sauerstoffgas verloren.

Ganz ähnlich wie die hier besprochenen starken Hypochloritlösungen verhalten sich bei wechselnden Temperaturen auch die stets viel verdünnteren wässrigen Auszüge aus käuflichem Chlorkalk. Unsere hierauf bezüglichen Versuche, welche nur die von Lunge und Landolt gemachten Erfahrungen aufs Beste bestätigten, finden sich weiter unten in der Uebersicht 9 verzeichnet.

Ebenso wie durch Wärmezufuhr erfährt, wie ja ebenfalls längst bekannt ist, die Geschwindigkeit des Ueberganges von Hypochlorit in Chlorat durch Belichtung eine erhebliche Beschleunigung. Nach Lunge und Landolt verlor eine Chlorkalklösung von etwa 0,08 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. in 20 Tagen im zerstreutem Tageslicht etwa $^3/_4$ ihres Bleichvermögens. Eine concentrirte, neutrale Natriumhypochloritlösung nahm bei unseren Versuchen nur langsam ab.

Die Hälfte einer solchen wurde dem meist trüben Lichte der Wintertage ausgesetzt; die andere zum Vergleich im Dunkeln aufbewahrt. Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende:

	Im Licht.		Im Dunkeln.	
	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
am 14. Dec.	3,43	1,17	3,43	1,17
„ 21. „	3,11	—	3,32	—
„ 5. Jan.	2,66	—	3,25	—
„ 13. „	2,34	2,08	3,21	1,36

Auch unter diesen Bedingungen ist, wie lange bekannt, die Chloratbildung von einer Entwicklung von Sauerstoffgas begleitet; nach Riche[1]) ist dessen Menge auch hier um so

[1]) Compt. rend. 65, 580.

grösser, je mehr überschüssiges Alkali sich in der Lösung befindet; doch sind seine Versuche nicht ganz einwandfrei und bedürfen der Bestätigung.

Die freiwillige Verwandlung der Hypochlorite in Chlorate erfolgt also auch selbst in hoch concentrirter Lösung unter dem Einfluss von Licht oder Wärme nur schwierig und unvollständig.

Bemerkenswerth ist nur noch, dass der dabei stets sich abspielende Nebenvorgang der Sauerstoffentwicklung aus Hypochloritlösungen auch ohne gleichzeitige Chloratbildung eintreten und schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal aber in der Hitze, mit sehr gesteigerter Geschwindigkeit verlaufen kann, wenn gewisse Oxyde, wie Mangansuperoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd und vor Allem Kobaltoxyd in der Lösung zugegen sind. Besonders das Letztere besitzt diese Eigenthümlichkeit in hohem Maasse, und hierauf beruht ja das Fleitmann'sche Verfahren zur Sauerstoffdarstellung, nach welchem man durch Hinzufügen von kleinen Mengen eines Kobaltsalzes zu einer 70°– 80° warmen Chlorkalklösung den gesammten activen Sauerstoffgehalt des Chlorkalks in regelmässigem Strome in Freiheit setzen kann.[1]) Die genannten Oxyde können sämmtlich noch in höhere Oxydationsstufen der betreffenden Metalle übergehen; von einer rein katalytischen Wirkung derselben dürfte daher im vorliegenden Falle, wenigstens ohne Weiteres, nicht zu reden sein.

4. Ueber das Verhalten mit Chlor übersättigter Hypochloritlösungen.

Leitet man in eine starke Natriumhypochloritlösung, wie sie bei den oben angeführten Versuchen benutzt wurde, nur kurze Zeit länger als es zur völligen Neutralisation nöthig ist, einen langsamen Chlorstrom ein, so bemerkt man bald das Auftreten einer schwachen Gasentwicklung. Unterbricht man ihn, sobald diese deutlicher wird, so sieht man sie nach kurzer Zeit lebhafter werden, während gleichzeitig die Lösung sich erwärmt, ihre gelbe Farbe verliert und farblos wird und reichliche Mengen von Chlornatrium ausscheidet. Nach kurzer Zeit zeigt das Nachlassen der Gasentwicklung die Beendigung

[1]) Ann. Chem. 134, 64.

der Reaction an, und die Lösung enthält jetzt in fast quantitativer Ausbeute das aus dem Hypochlorit entstandene Chlorat.

Folgender Versuch mag den Verlauf der Erscheinung während der Einwirkung des Chlors auf eine 34 Grm. Natronhydrat in 100 Ccm. enthaltende Natronlauge veranschaulichen

Uebersicht 4.

Zeit nach Beginn des Chlor-einleitens	Stromstärke, mit der das Chlor entwickelt wurde	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Bemerkungen
30 Min.	14 Amp.	2,01	—	
56 „	14 „	3,4	—	
64 „	14 „	3,96	—	
107 „	8 „	4,59	—	Die Lösung ist rein gelb gefärbt.
132 „	8 „	4,88	0,07	
160 „	5 „	5,39	0,12	
175 „	5 „	5,57	0,15	Die Lösung zeigt noch keine Gasbläschen.
190 „	5 „	5,76	0,23	Es zeigt sich eine schwache Gasentwicklung in der Lösung.

Der Chlorstrom wurde jetzt abgestellt. Die Lösung sollte in diesem Augenblicke theoretisch 5,70 Grm. Gesammtsauerstoff enthalten; da in ihr thatsächlich 5,99 Grm. desselben gefunden war, enthielt sie so viel überschüssiges Chlor, als 0,29 Grm. Sauerstoff entsprach. Dieser Ueberschuss bewirkte, dass nach etwa 1stündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Gasentwicklung lebhaft wurde und 40 Minuten lang so anhielt, während die Temperatur der sich entfärbenden Lösung auf 30° stieg. Nach dieser Zeit wurde die Gasentwicklung bald sehr träge. Im Ganzen wurden über Jodkaliumlösung 60,8 Ccm. von dem aus der Lösung entwichenen Gase aufgesammelt, in welchen 28,0 Ccm. Kohlensäure (aus der Natronlauge) und 32,8 Ccm. Sauerstoff enthalten waren. In der nach Beendigung der Reaction durch einen Luftstrom vom überschüssigen Chlor befreiten Lösung befanden sich

0,28 Grm. Hypochloritsauerstoff = 5% des theoretischen Gesammtsauerstoffs und
5,30 Grm. Chloratsauerstoff = 93% des theoretischen Gesammtsauerstoffs,

während gasförmig 0,08% des Letzteren entwichen waren. Der Fehlbetrag von 1,2% dürfte durch die bei den einzelnen Bestimmungen möglichen Irrthümer ausreichend erklärt sein.

Eine andere Lösung, welche zunächst ebenso wie im vorbeschriebene Falle behandelt, dann aber noch auf 80° ½ Stunde lang erwärmt wurde, enthielt jetzt 99% des theoretischen Sauerstoffgehaltes in Gestalt von Chloratsauerstoff.

Diese Ergebnisse sind also dieselben, wie sie Gay-Lussac bei der Darstellung von Kaliumchlorat erhalten hatte.

Zum Vergleich sei ein Versuch angeführt, bei welchem nach den gewöhnlichen Lehrbuchangaben Chlor in starke, 90° bis 95° heisse Natronlauge, welche 32,6 Grm. NaOH in 100 Ccm. enthielt, bis zur Sättigung eingeleitet wurde.

Uebersicht 5.

Zeit nach Beginn des Chlor-einleitens	Stromstärke, mit der das Chlor entwickelt wurde	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Bemerkungen
30 Min.	18 Amp.	1,72	0,47	Die Lösung entwickelt Gas, riecht nicht nach Chlor.
60 „	10 „	1,52	1,48	Desgl.
90 „	10 „	1,56	2,05	Desgl.
130 „	10 „	1,82	2,89	Desgl.
157 „	10 „	0,07	5,37	Die Lösung entwickelt stark Gas und riecht nach Chlor.

Der Chlorstrom wurde jetzt abgestellt und die Lösung durch Einblasen von Luft vom überschüssigen Chlor befreit. Sie enthielt jetzt in 100 Ccm. 0,05 Grm. Hypochloritsauerstoff und 5,35 Grm. Chloratsauerstoff. Unter Berücksichtigung der eingetretenen Volumenänderung der Lösung und der bei den Probenahmen entfernten Alkalimengen wäre ein Gesammtsauerstoffgehalt von 6,04 Grm. in 100 Ccm. zu erwarten gewesen.

Es sind also nur 88,5% der theoretisch möglichen Chloratmenge entstanden, der Sauerstoffverlust beträgt 10,6%.

Man sieht, es bildet sich zunächst auch hier Hypochlorit, welches in dem Maasse als seine Concentration zunimmt von selbst in Chlorat übergeht, natürlich wieder nicht ohne Verlust durch Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. Auf diesem Wege, also so lange noch Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, verläuft, wie die Uebersicht zeigt, die Chloratbildung langsam und unvollständig; sie ist aber fast augenblicklich vollendet, sobald nur ein kleiner Chlorüberschuss sich in der Lösung befindet.

Es folgt hieraus, in Uebereinstimmung mit Gay-Lussac's Angaben, dass es einerseits unpraktisch ist, durch Einleiten von Chlor in heisse, zumal starke Alkalilauge Chlorat herzustellen, und dass andererseits, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, die Angabe, dass bei der Einwirkung von Chlor auf concentrirtes Alkali ein Vorgang im Sinne der Gleichung $6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O$ sich abspielt, den Thatsachen durchaus nicht entspricht.

Handelt es sich um den Uebergang verdünnterer Hypochloritlösungen in Chloratlösungen, so besteht der wesentlichste Unterschied gegenüber den in den vorbeschriebenen Versuchen hervorgetretenen Verhältnissen darin, dass in ihnen ein Chlorüberschuss die genannte Umwandlung mit geringerer Geschwindigkeit vollbringt, daher die Selbsterwärmung der Lösung durch die freiwerdende Reactionswärme geringer ist, und die zur Vollendung der Chloratbildung erforderliche nachträgliche Erhitzung etwas länger fortgesetzt werden muss.

In der Technik, beim Liebig'schen Verfahren zur Chloratgewinnung, steigt die Temperatur der Kalkmilch durch die bei der Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat freiwerdende Wärme auf 50°—70°, wobei die freiwillige Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat und dementsprechend der Sauerstoffverlust nach Uebersicht 9 in nur geringem Umfange eintritt; ein Chlorüberschuss vollzieht aber unter diesen Umständen die Chloratbildung in ganz kurzer Zeit.[1])

Der in Uebersicht 4 wiedergegebene Versuch zeigt nun auch deutlich, wie die in neutralen, starken Hypochloritlösungen

[1]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie 3, S. 452.

kaum vermeidlichen kleinen Mengen von Chlorat entstehen. Sie treten nämlich erst in der Nähe des Sättigungspunktes auf, wenn offenbar an der Eintrittsstelle des Chlors in die Flüssigkeit eine örtliche Uebersättigung der schon starken Hypochloritlösung mit Chlor am wenigsten ausgeschlossen ist.

5. Ueber die Einwirkung von Säuren auf Hypochlorite.

Für das Verständniss der im vorigen Abschnitt geschilderten Einwirkung eines Chlorüberschusses auf Hypochloritlösungen ist die Kenntniss des Verhaltens der letzteren gegen Säuren von grosser Bedeutung. Die Literaturangaben hierüber gehen sehr auseinander; bald ist beobachtet, dass Säuren aus Hypochloriten Chlorate bilden, bald dass sie Chlorgas entwickeln, bald dass sie freie unterschlorige Säure abscheiden. Alle diese Behauptungen sind richtig; das Eintreffen der einen oder der anderen Erscheinung hängt im Wesentlichen ab von der Concentration der Hypochloritlösungen und der Menge und Stärke der zugesetzten Säure.

a) Das Verhalten angesäuerter concentrirter Hypochloritlösungen.

Vorversuche ergaben, dass eine kleine Ansäuerung von starken Hypochloritlösungen dieselbe Wirkung ausübt, wie eine Uebersättigung mit Chlor. Es war unter diesen Umständen möglich, zu untersuchen, in welcher Weise der Vorgang verlief, und wie er beeinflusst wird durch die Menge der zugesetzten Säure und durch die Versuchstemperatur.

Zu diesen Versuchen wurde Essigsäure gewählt; starke, möglichst neutrale Natriumhypochloritlösungen wurden mit $^1/_{20}$ oder $^1/_5$ derjenigen Menge Essigsäure versetzt, welche zur Neutralisation des ursprünglich angewandten Alkalis nöthig gewesen wäre. Die erforderliche Säuremenge wurde dabei zu 10 Ccm. in Wasser gelöst und in langsamem Strome der tüchtig bewegten Versuchslösung zugesetzt. Die Menge der letzteren betrug nach Beendigung des Chloreinleitens 56 Ccm., so dass also nach dem Säurezusatz 66 Ccm. vorhanden waren. Auf diese Verdünnung mussten jedesmal die vor dem Säurezusatz erhaltenen Titrationsergebnisse umgerechnet werden. Die gemachten Beobachtungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Uebersicht 6.

Menge der zugesetzten Essigsäure	$^1/_{20}$ Aequivalent des ursprünglich vorhandenen Natronhydrates									$^1/_5$-Aequivalent des ursprünglich vorhandenen Natronhydrates		
Temperatur	0°			18°			50°			18°		
Theoretischer Sauerstoff	4,90 Grm. in 100 Ccm.			4,87 Grm. in 100 Ccm.			4,90 Grm. in 100 Ccm.			4,95 Grm. in 100 Ccm.		
Gesammtsauerstoff	5,06 Grm. in 100 Ccm.			4,92 Grm. in 100 Ccm.			4,93 Grm. in 100 Ccm.			5,09 Grm. in 100 Ccm.		
	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerst. in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerst. in 100 Ccm.	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerst. in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerst. in 100 Ccm.	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerst. in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerst. in 100 Ccm.	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerst. in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerst. in 100 Ccm.
	Anfangs	4,13	0,18	Anfangs	4,09	0,08	Anfangs	4,17	0,05	Anfangs	4,20	0,12
	Nach 15 Mi.	3,90	—	Nach 2 Mi.	4,01	—	Nach 5 Min.	0,23	—	Nach 11 Mi.	0,75	—
	„ 32 „	3,68	—	„ 7 „	3,45	—	„ 10 „	0,21	—	„ 21 „	0,65	—
	„ 47 „	3,27	—	„ 10 „	3,30	—	„ 20 „	0,18	—	„ 44 „	0,59	—
	„ 62 „	2,94	—	„ 20 „	2,68	—	„ 35 „	0,14	3,89	„ 104 „	0,53	—
	„ 85 „	2,64	—	„ 25 „	2,38	—	—	—	—	„ 164 „	0,46	3,36
	„ 125 „	1,84	—	„ 30 „	2,12	—	—	—	—	„ 4 St.	0,29	3,50
	„ $3^1/_2$ St.	0,87	—	„ 38 „	1,68	—	—	—	—	—	—	—
	„ $6^1/_2$ „	0,49	3,63	„ 43 „	1,37	—	—	—	—	—	—	—
	„ 25 „	0,27	3,84	„ 50 „	0,92	3,04	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	„ 60 „	0,56	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	„ 85 „	0,33	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	„ $7^1/_2$ St.	0,19	3,63	—	—	—	—	—	—
% des Hypochlorits. in Chloratsauerst. verwandelt	88,6			87,3			92,1			80,0		
% des Hypochlorits. durch Gasentwicklung verloren	4,8			8,4			4,8			12,6		

Man sieht, einer wie weitgehenden Umsetzung in Chlorat das Hypochlorit nach Zusatz kleiner Säuremengen fähig ist; der Vorgang erfolgt anfangs, wenn die Hypochloritconcentration noch gross ist, recht rasch; seine Geschwindigkeit vermindert sich aber immer mehr, je weiter er fortschreitet, und ist schliesslich, noch ehe alles Hypochlorit verschwunden ist, so gering, dass die Umsetzung mit der Zeit kaum noch weiter verläuft.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird dieser Punkt schon nach wenigen Stunden, bei 50° nach wenigen Minuten erreicht, während in der Kälte eine Verlangsamung der Chloratbildung bemerkbar ist, ohne dass diese darum weniger weitgehend als bei höherer Temperatur wäre.

Steigert man die Menge der zur Hypochloritlösung hinzugesetzten Säure, so ist die Umsetzung namentlich anfangs eine besonders beschleunigte; sie ist aber von einem verhältnissmässig hohen Verluste an activem Sauerstoff begleitet.

Es war nun weiter von Interesse zu untersuchen, ob für die Einwirkung verschiedener Säuren ihre Stärke, also die Wasserstoffionenconcentration in äquivalenten Lösungen, maassgebend war. Zu diesem Zweck wurde zu concentrirten Hypochloritlösungen unter im Uebrigen denselben Verhältnissen wie bei den vorbesprochenen Versuchen von verschiedenen Säuren je $^1/_{20}$ derjenigen Menge (wieder zu 10 Ccm. gelöst) hinzugefügt, welche der ursprünglich dem Chlorstrom ausgesetzten Alkalimenge äquivalent war. Als sehr schwache Säure wurde Natriumbicarbonat benutzt, welches allerdings in der zum Versuch nöthigen Menge nicht in 10 Ccm. Wasser sich lösen lässt und deshalb zum Theil in fester Form der Hypochloritlösung zuzusetzen war. Als mittelstarke Säure benützten wir Phosphorsäure, und endlich diente Schwefelsäure als Vertreterin stärkerer Säuren. Die Ergebnisse, welche bei diesen Versuchen erhalten wurden, sind in der Uebersicht 7 (s. Seite 72) zusammengestellt.

Die Chloratbildung ist in allen Fällen eine sehr weitgehende und dürfte wohl, wenn die Versuche hinreichend lange fortgeführt worden wären, schliesslich immer der gleichen Grenze sich genähert haben. Sie ist aber hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit je nach der Natur der zugesetzten Säure grossen

Uebersicht 7.

Theoretischer Sauerstoff	5,00 Grm. in 100 Ccm.			5,03 Grm. in 100 Ccm.			5,03 Grm. in 100 Ccm.		
Gesammtsauerstoff	4,99 Grm. in 100 Ccm.			4,98 Grm. in 100 Ccm.			5,11 Grm. in 100 Ccm.		
Zugesetzte Säuremenge	1,4 Grm. $NaHCO_3$			0,57 Grm. H_3PO_4			0,857 Grm. H_2SO_4		
	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
	Anfangs	4,22	0,03	Anfangs	4,22	0,02	Anfangs	4,10	0,26
	Nach 10 Min.	4,06	—	Nach 5 Min.	4,02	—	Nach 5 Min.	3,57	—
	„ 20 „	3,98	—	„ 20 „	3,94	—	„ 20 „	0,61	—
	„ 110 „	3,55	—	„ 40 „	3,74	—	„ 50 „	0,43	—
	„ 2 St.	3,37	—	„ 65 „	3,41	—	„ $2^3/_4$ St.	0,35	3,86
	„ $3^1/_4$ St.	3,16	—	„ 100 „	3,01	—	„ $6^3/_4$ „	0,30	3,87
	„ $4^1/_4$ „	2,89	—	„ $2^1/_4$ St.	2,55	—	—	—	—
	„ $5^1/_2$ „	1,78	2,28	„ 3 St.	1,91	2,33	—	—	—
	„ 21 St.	1,26	—	„ $4^1/_2$ St.	0,98	—	—	—	—
	„ 29 „	0,87	—	„ 18 St.	0,15	—	—	—	—
	„ 45 „	0,58	3,50	„ 45 „	0,05	4,19	—	—	—
% des Hypochloritsauerst. umgewandelt in Chloratsauerstoff	82			99			88		
% des Hypochloritsauerst. durch Gasentwicklung verloren	4,0			0,0			4,3		

Aenderungen unterworfen. Die obigen Ergebnisse beziehen sich auf eine Temperatur von 18°; bei 50° zeigten sich dieselben Unterschiede in der Wirkung der Säuren, doch sollen alle diese Versuche hier nicht eingehend erörtert werden, da sie nichts wesentlich Neues zu Tage gefördert haben.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Stärke der Säuren maassgebend ist für den Grad ihrer Wirkung bei der Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate. Zahlenmässig diese Beziehungen zum Ausdruck zu bringen, haben wir nicht unternommen, da die Bestimmungen der Geschwindigkeitsconstanten für die in Rede stehende Reaction, bezw. ihrer Aenderungen bei wechselnden Versuchsbedingungen angesichts der Verwickeltheit des ganzen Vorganges und der grossen Schwierigkeit, genau neutrale Hypochloritlösungen zu erhalten, eine ungemein schwere Aufgabe ist.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihen lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate um so schneller sich vollzieht, je höher die Versuchstemperatur und die Concentration des Hypochlorits ist, und je grösser die Menge von Wasserstoffionen ist, welche sich in der zugefügten Säuremenge befindet, je grösser also die durch den Säurezusatz in der Lösung in Freiheit gesetzte Menge an unterchloriger Säure ist.

Dass diese Menge aber nicht allzusehr gesteigert werden darf, wenn man nicht bedeutende Verluste an activem Sauerstoff durch auftretende Gasentwicklung herbeiführen will, wurde oben schon erwähnt. Wir sind diesen Verhältnissen etwas näher nachgegangen, und haben die Gase, welche nach erfolgtem Zusatz von Essigsäure aus einer Hypochloritlösung während des Ueberganges in Chlorat entwichen, aufgesammelt und analysirt. Die Ergebnisse sind in der Uebersicht 8 (S. 74) zusammengestellt.

Es ist also stets ein Theil des Sauerstoffverlustes durch Entwicklung von Kohlensäure veranlasst; sie verdankt ihre Entstehung fast ausschliesslich einer Oxydation der Essigsäure.

Ein sehr bemerkenswerther Unterschied zeigt sich in der Zusammensetzung der Gase, welche aus ganz schwach oder aus stärker angesäuerter Hypochloritlösung entweichen. Die ersteren enthalten, wie die unter Einwirkung überschüssigen Chlors auftretenden Gase, freien Sauerstoff in reichlicher Menge;

Uebersicht 8.

Eine Hypochloritlösung wurde versetzt mit:	$^1/_{20}$ des ursprünglichen Natrongehaltes an Essigsäure		$^1/_5$ des ursprünglichen Natrongehaltes an Essigsäure
und damit behandelt:	3 Stunden bei 18°	1 Stunde bei 50°	3 Stunden bei 18°
Sie enthielt anfangs			
Hypochl.-Sauerstoff:	2,725 Grm.	2,776 Grm.	2,817 Grm.
Chloratsauerstoff:	0,082 „	0,029 „	0,039 „
also act. Sauerstoff:	2,807 Grm.	2,805 Grm.	2,856 Grm.
Sie enthielt nach dem Versuch:			
Hypochl.-Sauerstoff:	0,211 Grm.	0,083 Grm.	0,187 Grm.
Chloratsauerstoff:	2,473 „	2,540 „	2,307 „
also act. Sauerstoff:	2,684 Grm.	2,623 Grm.	2,494 Grm.
Der Sauerstoffverlust beträgt also:	0,123 Grm.	0,182 Grm.	0,362 Grm.
In den entwichenen Gasen fand sich:			
freier Sauerstoff:	0,031 Grm.	0,058 Grm.	0,000 Grm.
Sauerstoff in Gestalt von CO_2:	0,061 „	0,038 „	0,095 „
Chlor, äquivalent Sauerstoff:	0,031 „	0,058 „	0,26 „
Danach beträgt der Sauerstoffverlust:	0,123 Grm.	0,154 Grm.	0,355 Grm.

und demselben gesellt sich stets in nicht unerheblichem Maasse freies Chlor bei. Im anderen Falle hingegen findet sich keine Spur von freiem Sauerstoff im Gase; dieses enthält aber sehr reichliche Mengen von Chlor. Eine Chlorentwicklung bleibt nie ganz aus, wenn Säuren auf Hypochlorite einwirken; auch bei —15° war eine solche noch sehr bemerkbar unter Bedingungen, wie sie bei obigen Versuchen herrschten. Es ist der Beachtung werth, dass bei nicht gar zu verdünnten Hypochloritlösungen auch eine ganz schwache Ansäuerung hierzu genügt, und keineswegs eine Säuremenge, welche grösser ist, als die zur völligen Umsetzung mit dem vorhandenen Hypochlorit erforderliche.

Steigert man die Menge der einer starken Hypochloritlösung zugegebenen Säuremenge immer weiter, so wächst der durch Chlorentwicklung veranlasste Verlust an activem Sauerstoff in der Lösung immer mehr, und die Chloratbildung er-

streckt sich auf einen immer kleineren Theil des Hypochlorits, ohne aber jemals ganz aus dem Spiel zu bleiben. Als zu einer neutralen Natriumhypochloritlösung von 4,75 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. bei 0° die dem letzteren äquivalente Menge Eisessig hinzugefügt wurde, waren nach 4 Stunden 38% des Hypochloritsauerstoffs als Chlor entwichen und 62% desselben in Chloratsauerstoff übergegangen. Eine andere, 4,89 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthaltende Lösung wurde mit doppelt so viel Eisessig versetzt, als ihrem Hypochloritgehalt entsprach, und enthielt nach $1^1/_2$ Stunden noch 24% desselben als Chlorat. Viel geringer ist natürlich die Chloratbildung unter dem Einfluss überschüssiger starker Säuren, zumal von Salzsäure auf Hypochlorite; ganz dürfte sie auch hier niemals ausbleiben; die so entstehende Chlorsäure giebt mit der in der Lösung befindlichen Salzsäure ihrerseits auch Chlorgas, so dass dieses schliesslich als einziges Reactionsprodukt erscheint.

b) Das Verhalten verdünnterer Hypochloritlösungen, zumal von Chlorkalklösungen, gegen Säuren.

Was durch die vorstehenden Versuchsreihen für starke Natriumhypochloritlösungen dargethan wurde, gilt nun auch für andere und verdünntere Hypochloritlösungen. Wir halten es nicht für überflüssig, zur Kennzeichnung der vorliegenden Verhältnisse als Beispiel das Verhalten angesäuerter Chlorkalklösungen in der folgenden Uebersicht (s. Seite 76) wiederzugeben; zum Vergleich sind stets entsprechende Beobachtungen an säurefreien Chlorkalklösungen vom gleichen Anfangstiter angegeben.

Diese Zahlen bedürfen keiner Erläuterung, sie bestätigen in jeder Hinsicht früher Gesagtes. Der kleine Verlust an Gesammtsauerstoff, welcher bei 16°—17° schon nach 20 Min. erreicht ist und sich dann nicht mehr ändert, und der auch bei 60° keinen höheren Betrag als im ersteren Falle erreicht, dürfte im Wesentlichen auf eine Oxydation des essigsauren Kalks in der Lösung zurückzuführen sein, in Folge deren eine kleine Ausscheidung von kohlensaurem Kalk in der Flüssigkeit auftritt. Eine Gasentwicklung bemerkt man in schwach angesäuerten Lösungen von Chlorkalk stets; doch

Uebersicht 9.

Temperatur 16—17°.

Chlorkalklösung mit soviel Essigsäure versetzt, dass sie in Bezug auf freie Säure $^3/_{40}$-normal war.			Chlorkalklösung ohne Säurezusatz.		
Zeit nach dem Säurezusatz	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.	Beobachtungszeit	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff. in 100 Ccm
Anfangs	1,46	1,78	Anfangs	1,46	1,78
Nach 5 Min.	1,37	—	Nach 19 Std.	1,45	1,78
„ 10 „	1,36	—	„ 3 Tag.	1,46	1,78
„ 20 „	1,27	1,73	„ 7 „	1,45	1,76
„ 30 „	1,18	—	—	—	—
„ 40 „	1,10	—	—	—	—
„ 50 „	1,03	—	—	—	—
„ 60 „	0,96	—	—	—	—
„ 70 „	0,89	—	—	—	—
„ 80 „	0,82	—	—	—	—
„ 90 „	0,76	—	—	—	—
„ 110 „	0,62	—	—	—	—
„ 130 „	0,53	—	—	—	—
„ 150 „	0,42	1,72	—	—	—
„ 170 „	0,37	—	—	—	—
„ 190 „	0,29	—	—	—	—
„ 210 „	0,25	—	—	—	—
„ 20 St.	0,15	1,73	—	—	—
„ 27 „	0,11	—	—	—	—
„ 49 „	0,08	—	—	—	—

Temperatur 60°.

Chlorkalklösung mit soviel Essigsäure versetzt, dass sie in Bezug auf freie Säure $^1/_{25}$-normal war.			Chlorkalklösung ohne Säurezusatz.		
Anfangs	1,34	1,62	Anfangs	1,34	1,62
Nach 15 Min.	0,93	—	Nach 15 Min.	1,31	—
„ 30 „	0,45	—	„ 30 „	1,29	—
„ 45 „	0,26	—	„ 45 „	1,27	—
„ 60 „	0,16	1,57	„ 60 „	1,27	1,62

Temperatur 90°.

Chlorkalklösung mit wenig Essigsäure angesäuert.			Chlorkalklösung ohne Säurezusatz.		
Anfangs	2,47	2,71	Anfangs	2,47	2,71
Nach 15 Min.	0,11	—	Nach 15 Min.	2,06	—
„ 20 „	0,11	2,44	„ 20 „	1,99	2,36

ist sie meist so geringfügig, dass ein nennenswerther Verlust an activem Sauerstoff dadurch nicht herbeigeführt wird; nur bei 90° in der für diesen Versuch benutzten, besonders starken Chlorkalklösung war die Gasentwicklung erheblicher. Unsere Beobachtungen an angesäuerten Chlorkalklösungen zeigen also, dass diese sich in allen Stücken den von Lunge und Landolt untersuchten, mit überschüssigem Chlor behandelten Chlorkalklösungen gleich verhalten.

Giebt man zu Hypochloritlösungen von der Concentration, wie sie die oben erwähnten Chlorkalklösungen besassen, immer steigende Mengen von Essigsäure, so nehmen sie immer erheblicher Geruch und Farbe des Chlorgases an, enthalten aber stets beträchtliche Mengen von Chloraten. Genauer haben wir diese, ja offenbar nur graduell von den an starken Hypochloritlösungen beobachteten Verhältnissen verschiedenen Erscheinungen nicht untersucht.

c) Das Verhalten stark verdünnter Hypochloritlösungen gegen Säuren.

Alle in den Uebersichten 6 bis 9 mitgetheilten Versuche zeigen übereinstimmend, dass die Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate niemals eine ganz vollständige ist, sondern selbst in der Wärme bei einem Gehalt von etwa 0,1 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. nur noch sehr langsam verläuft, fast stillsteht. Selbst Chlorkalklösung von 0,2 Grm. bis 0,3 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. gaben auf Zusatz von so viel Essigsäure oder Salzsäure als nöthig war, gerade nur die unterchlorige Säure in Freiheit zu setzen, eine sehr langsame Abnahme ihres Hypochloritgehaltes und keine Anzeichen von auftretendem Chlor. Es ist daher verständlich, dass man aus sehr verdünnten Lösungen von Bleichsalzen — aber eben nur aus solchen — auf Zusatz von der gerade dem Hypochloritgehalt entsprechenden Menge einer starken Säure die freie unterchlorige Säure abdestilliren kann. Ist die zugefügte Säuremenge grösser, so trifft die in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure mit den Ionen der Salzsäure zusammen, und geht damit bekanntlich je nach der Verdünnung mehr oder weniger vollständig in freies Chlor über.

Diese Thatsache hat schon Gay-Lussac[1]) für die Darstellung von unterchloriger Säure benutzt, und später sind diese Verhältnisse von Kopfer[2]) so eingehend studirt worden, dass wir eigene Versuche nach dieser Richtung hin nicht zu unternehmen brauchten. Er fand, dass bei der Destillation stark verdünnter Hypochloritlösungen mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure bis 92% der in der Lösung befindlichen unterchlorigen Säure im Destillat erhalten werden konnten. Die von Kopfer der Destillation unterworfenen Lösungen enthielten 0,07 Grm. bis 0,17 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm., und das steht mit unseren Beobachtungen im besten Einklange.

Seine Arbeit war hervorgerufen durch einen Streit Schorlemmer's mit Göpner[3]), da letzterer bei der Destillation von Chlorkalklösungen mit beschränkten Säuremengen nichts als freies Chlor im Destillat finden konnte, jener aber dabei immer glatt unterchlorige Säure erhielt. Offenbar haben beide Forscher richtig beobachtet; Göpner hat zu hoch concentrirte Hypochlorit- bezw. Säurelösungen zusammengebracht und destillirt.

In den Lehrbüchern ist die Angabe verbreitet, dass nach Gay-Lussac unterchlorige Säure zu erhalten sei durch Destillation von Chlorkalklösungen mit verdünnter Salpetersäure. Diese Darlegung hat in ihrer Ausschliesslichkeit auf uns stets einen räthselhaften Eindruck gemacht. In der Arbeit Gay-Lussac's findet man nun aber an der betreffenden Stelle zunächst eine ganz genaue Beschreibung, wie man aus der Kalibleichlösung unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unterchlorige Säure in Freiheit setzen und abdestilliren soll, und daran schliesst sich die ja an sich sehr selbstverständliche Bemerkung: „Der Chlorkalk, den man sich im Handel so leicht verschaffen kann, lässt sich zur Darstellung der chlorigen Säure anwenden, indem man ihn, mit der angegebenen Vorsicht, durch sehr verdünnte Salpetersäure zersetzt.“ Wie nur diese Angabe, so ganz aus ihrem Zusammen-

[1]) a. a. O. S. 176—177.
[2]) Ann. Chem. 177, 314.
[3]) Ber. 6, 1509; 7, 270 u. 682.

hange gelöst, immer wieder in die Lehrbücher hat aufgenommen werden können, ist nicht recht verständlich.

6) Ueber das Verhalten der freien unterchlorigen Säure.

Die im vorstehenden Abschnitt mitgetheilten Thatsachen führten zu dem Schlusse, dass die Entstehung freier unterchloriger Säure für die Umwandlung der Hypochlorite und Chlorate von grosser Bedeutung ist. Auch Lunge und Landolt vermutheten, dass die Wirkung eines Chlorüberschusses in dem gedachten Sinne auf der Bildung freier unterchloriger Säure beruhe; über die Art des Reactionsverlaufes liessen sich aber aus den bisher erörterten Thatsachen noch keine sicheren Schlüsse ziehen. Liess doch sogar der oben erwähnte Umstand, dass die Einwirkung kleiner Säuremengen auf Hypochlorite, wenn anders sie überhaupt zur Chloratbildung führt, sich nie ganz ohne Entwicklung freien Chlors vollzieht, die Ansicht aufkommen, dass vielleicht einfach freies Chlor als Katalysator den Uebergang der Hypochlorite in Chlorate stark zu beschleunigen vermöchte. Es erschien zur Klärung des Reactionsverlaufes wünschenswerth, das Verhalten der freien unterchlorigen Säure selbst näher kennen zu lernen.

Eine Lösung derselben wurde nach Balard hergestellt, indem frischbereitetes gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser und Chlor unter lebhaftem Umschütteln bei Abschluss des Lichtes und unter Kühlung mit Leitungswasser behandelt wurde. Dabei unterbrachen wir von Zeit zu Zeit den Chlorstrom, um von der zuvor immer gründlich durchgeschüttelten Lösung Proben zur Analyse zu entnehmen. Bei einer Operation enthielt die Lösung (500 Ccm.) auf 100 Ccm.:

nach $2^1/_2$ Stunden 0,71 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,78 Grm. Gesammtsauerstoff,

nach $3^1/_2$ Stunden 1,08 Grm. Hypochloritsauerstoff, 1,11 Grm. Gesammtsauerstoff,

nach $4^1/_2$ Stunden 1,42 Grm. Hypochloritsauerstoff, 1,46 Grm. Gesammtsauerstoff.

Nach dieser Zeit war der grösste Theil des Quecksilberoxyds in schwefelgelbes[1]) Oxychlorid übergegangen; es wurde

[1]) Das sonst beobachtete schwarzbraune Oxychlorid entstand bei diesen Versuchen nicht.

daher das Einleiten des Chlors unterbrochen, und die Lösung, nach gründlichem Durchschütteln mit dem Quecksilberoxyd, filtrirt und der Destillation unterworfen. Es trat, zumal im Anfang, starker Chlorgeruch auf, und das Destillat zeigte die grünliche Farbe des freien Chlors. Es wär jedoch durch Einblasen eines Luftstromes leicht, das freie Chlor so gut wie vollständig aus den Lösungen zu entfernen, welche dann nur noch schwach gelb gefärbt waren und ganz vorwiegend den Geruch der freien unterchlorigen Säure zeigten. Vom Destillat enthielten nach dem Lufteinblasen

die ersten 100 Ccm. 2,60 Grm. Hypochloritsauerstoff, 2,63 Grm. Gesammtsauerstoff,

die zweiten 100 Ccm. 0,86 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,92 Grm. Gesammtsauerstoff,

die dritten 100 Ccm. 0,16 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,17 Grm. Gesammtsauerstoff.

Die in der Retorte verbliebene Lösung enthielt keine unterchlorige Säure mehr, wohl aber 1,03 Grm. Chloratsauerstoff und schied beim Erkalten reichliche Mengen von Quecksilberchlorid ab.

Bei dem Balard'schen Darstellungsverfahren der freien unterchlorigen Säure findet also ein nennenswerther Uebergang derselben in Chlorsäure nicht statt, selbst wenn man Lösungen von 4,8% HOCl darstellt. Unterwirft man eine solche aber der Destillation, so erfolgt schon theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlorsäure und freiem Chlor, so dass nur etwa 50% der ursprünglich dargestellten unterchlorigen Säure im Destillat wieder gefunden wurden, während Gay-Lussac aus einer 2,1% HOCl enthaltenden Lösung etwa 90% ihres Hypochloritgehaltes im Destillat gewinnen konnte. Dabei sammelt sich, wie bekannt, die Hauptmenge der unterchlorigen Säure in den zuerst übergehenden Antheilen.

Die so von uns gewonnene 8,5% HOCl enthaltende Lösung erwies sich als bei gewöhnlicher Temperatur und unter Lichtabschluss ganz beständig.[1]) Sie zeigte in 100 Ccm.:

Anfangs 2,60 Grm. Hypochloritsauerstoff, 2,63 Grm. Gesammtsauerstoff,

---

[1]) Vergl. auch Williamson, Ann. Chem. 54, 142.

nach 7 Stunden 2,58 Grm. Hypochloritsauerstoff, 2,62 Grm. Gesammtsauerstoff,

nach 21 Stunden 2,50 Grm. Hypochloritsauerstoff, 2,56 Grm. Gesammtsauerstoff.

Eine verdünntere Lösung von unterchloriger Säure wurde in einem mit Glasstopfen locker verschlossenen Fläschchen im Wasserbade auf höhere Temperatur gebracht; sie enthielt:

anfangs 0,66 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,71 Grm. Gesammtsauerstoff,

nach $1^1/_4$stündigem Erhitzen auf 70°—75° 0,55 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,62 Grm. Gesammtsauerstoff,

nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° 0,47 Grm. Hypochloritsauerstoff, 0,47 Grm. Gesammtsauerstoff.

Die unterchlorige Säure verflüchtigt sich also aus verdünnter Lösung eher, als sie Chlorsäure bildet. Auch am Licht erfolgt ihre Zersetzung nur langsam.

Wenn eine solche aber freiwillig eintritt, so geschieht dies im Sinne der Gleichung:

$$3\,HOCl = 2\,HCl + HClO_3; \qquad (6)$$

es vermehrt sich in der Lösung die Concentration der Wasserstoffionen sehr beträchtlich, und indem diese mit Chlorionen zusammen auf noch vorhandene unterchlorige Säuren einwirken, bilden sie freies Chlor:

$$HOCl + HCl = H_2O + Cl_2. \qquad (7)$$

Es müssen also Chlorsäure und freies Chlor als Produkte der Selbstzersetzung der freien unterchlorigen Säure auftreten.

Dieser Vorgang verläuft aber so langsam, dass man nicht, wie wir Anfangs anzunehmen geneigt waren, den Einfluss der freien unterchlorigen Säure auf die Chloratbildung darin suchen darf, dass die freie unterchlorige Säure selbst mit sehr viel grösserer Geschwindigkeit als ihre Salze in das entsprechende Chlorid und Chlorat sich verwandelt.

Allerdings erschien es nicht unmöglich, dass etwa die bei der Einwirkung freier Säuren auf Hypochlorite stets wenigstens vorübergehend in der Lösung anwesenden freien Wasserstoffionen die gedachte Umwandlung beschleunigten. Aber wir konnten eine 1,1 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthaltende Lösung von unterchloriger Säure Stunden und Tage lang mit

etwas Phosphorsäure oder Schwefelsäure stehen lassen, ohne eine nennenswerthe Abnahme des Hypochloritsauerstoffs zu bemerken. Wurde Salzsäure angewandt, so verschwand bei 1 Mol. derselben glatt 1 At. Hypochloritsauerstoff in Folge Entweichens von Chlorgas, eine Entstehung von Chlorsäure aber war nicht wahrzunehmen. Das Letztere gilt auch für starke Lösungen von unterchloriger Säure, welche freies Chlor enthielten. Ein irgendwie durch die Reactionsbedingungen veranlasster freiwilliger Uebergang der unterchlorigen Säure in Salzsäure und Chlorsäure konnte also nicht der Grund sein für die in den vorigen Abschnitten besprochene Chloratbildung.

Den dort vorliegenden Verhältnissen entsprachen die zuletzt angeführten Versuche nun aber insofern nicht, als dort die Hypochloritionen $Cl\bar{O}$ in reichlicher Menge in der Lösung vorlagen, hier aber angesichts der geringfügigen Dissociation der unterchlorigen Säure so gut wie gar nicht. Es wurde daher ein Theil der Lösung der unterchlorigen Säure, wie solche zu den zuletzt besprochenen Versuchen diente, mit der dem vorhandenen Hypochloritsauerstoff genau äquivalenten Menge von Natronlauge neutralisirt, und nunmehr mit so viel Phosphorsäure bezw. Schwefelsäure wie bei den vorigen Versuchen versetzt. Nunmehr erfolgte glatt und rasch, wie bei den in den früheren Abschnitten besprochenen Fällen, die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat. Es ist also die Wechselwirkung von freier unterchloriger Säure mit $Cl\bar{O}$-ionen für die Chloratbildung wesentlich.

Um diesen Vorgang möglichst ohne Störung durch fremde Stoffe näher kennen zu lernen, wurden wässrige Lösungen von freier unterchloriger Säure zu gewissen Antheilen mit Natronlauge neutralisirt und hinsichtlich ihrer Veränderungen im Laufe der Zeit untersucht. Um die bei den früheren Versuchen vorliegenden Bedingungen möglichst vollständig wiederherzustellen, wurden daneben zum Vergleich auch solche Lösungen beobachtet, welche theilweise neutralisirt waren, und welchen auf 1 At. Hypochloritsauerstoff 1 Mol. Alkalichlorid zugefügt war. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt folgende Uebersicht:

Uebersicht 10.

a) Eine Lösung, welche 2,60 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthielt, wurde zur Hälfte neutralisirt und bei 18° beobachtet.

Zeit nach erfolgtem Alkalizusatz	Ohne Zusatz von Alkalichlorid		Mit Zusatz von Alkalichlorid	
	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	2,42	0,02	2,23	0,02
Nach 10 Minuten . . .	1,11	—	1,04	—
„ 1¼ Stunde . . .	1,03	1,32	0,83	—
„ 2½ Std. u. 5 Min. langem Lufteinblasen	0,73	1,42	0,44	1,48
% des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff umgewandelt	58,7		62,7	
% des Hypochloritsauerstoffs durch Gasentwicklung verloren	11,2		18,5	

b) Eine Lösung von unterchloriger Säure, welche 0,86 Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm. enthielt, wurde zu drei Vierteln neutralisirt und bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

Zeit nach erfolgtem Alkalizusatz	Ohne Zusatz von Alkalichlorid		Mit Zusatz von Alkalichlorid	
	Temperatur 18°.			
	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	0,83	0,05	0,81	0,06
Nach 10 Minuten . . .	0,80	—	0,75	—
„ 22 „ . . .	0,76	—	0 69	—
„ 45 „ . . .	0,68	—	0,60	—
„ 1⅓ Stunde . . .	0,60	—	0,51	—
„ 3½ „ . . .	0,34	—	0,27	—
„ 6½ „ . . .	0,22	0,62	0,18	0,66
% des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff umgewandelt	68,7		74,1	
% des Hypochloritsauerstoffs durch Gasentwicklung verloren	4,8		3,7	

Zeit nach dem Alkalizusatz	Ohne Zusatz von Alkalichlorid		Mit Zusatz von Alkalichlorid	
	Temperatur 50°.			
	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	0,82	0,05	0,81	0,05
Nach 5 Minuten . . .	0,68	—	0,62	—
„ 10 „ . . .	0,43	—	0,29	—
„ 15 „ . . .	0,27	—	0,19	—
„ 20 „ . . .	0,20	—	0,14	—
„ 35 „ . . .	0,14	—	0,12	0,72
„ 48 „ . . .	0,12	0,72	—	—
% des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff umgewandelt	81,7		82,7	
% des Hypochloritsauerstoffs durch Gasentwicklung verloren	3,7		2,5	

Während die Hypochlorite der Alkalien sowohl als auch die freie unterchlorige Säure jedes für sich recht beständige Körper sind, wandeln sie sich in Berührung mit einander rasch und weitgehend in Chlorat um. Dass die unterchlorige Säure ein energischeres Oxydationsmtttel ist als ihre Salze, ist lange bekannt. Es dürfte sich also auch im Falle ihrer Einwirkung auf eines ihrer Salze um einen Oxydationsvorgang handeln, bei dem die nicht dissociirte unterchlorige Säure die $Cl\bar{O}$-ionen zu $Cl\bar{O}_3$-ionen umwandelt, etwa im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,HOCl + Cl\bar{O} = 2\,\overset{+}{H} + 2\,\bar{Cl} + Cl\bar{O}_3. \qquad (8a)$$

Da aber die relative Fähigkeit zu oxydiren durch die Verschiedenheit der Concentration der unterchlorigen Säure und der $Cl\bar{O}$-ionen eine Aenderung erleiden könnte, wäre auch zwischen einer sehr concentrirten Hypochloritlösung und stark verdünnter unterchloriger Säure ein Vorgang im Sinne der Gleichung

$$2\,Cl\bar{O} + HOCl = 2\,\bar{Cl} + Cl\bar{O}_3 + \overset{+}{H} \qquad (8b)$$

denkbar. Eine experimentelle Entscheidung zu treffen, ist sehr schwer.

In jedem Falle aber entstehen dabei Wasserstoff- und Chlorionen, welche nach dem oben Gesagten mit anderen An-

theilen der freien unterchlorigen Säure gasförmiges Chlor geben müssen, wenn die Wasserstoffionen nicht genug $Cl\bar{O}$-ionen finden, um mit ihnen freie unterchlorige Säure aufs Neue zu liefern. Daher wird um so reichlicher freies Chlor auftreten, je mehr freie unterchlorige Säure und je weniger Hypochlorit vorhanden war. In obigen Versuchsreihen ist deshalb der durch Gasentwicklung, d. h. Entweichen von freiem Chlor, veranlasste Verlust an activem Sauerstoff um so grösser, je weniger vollständig die Neutralisation erfolgt war. Es zeigt sich aber aufs deutlichste, dass die unter Chlorbildung auf unterchlorige Säure einwirkende Salzsäure nirgends anders herzustammen braucht, als aus anderen Antheilen eben dieser unterchlorigen Säure.

Besondere Beachtung verdient der aus der Uebersicht 10 erkennbare Umstand, dass stets bei Gegenwart von Alkalichloriden die Chloratbildung schneller erfolgt als ohne diese. Um den Grund hierfür zu erfahren, wurde zu 25 Ccm. einer Lösung von unterchloriger Säure, welche 2,60 Grm. Hypochlorit- und 0,03 Grm. Chloratsauerstoff auf 100 Ccm. enthielt, 2,37 Grm. Chlornatrium (d. h. 1 Mol. auf 1 At. Hypochloritsauerstoff) hinzugefügt. Alsbald trat lebhafte Chlorentwicklung ein, der Hypochloritsauerstoff nahm allmählich ab, und nach 3 Stunden enthielt die nunmehr noch 5 Minuten lang mit einem Luftstrom behandelte Lösung auf 100 Ccm. 0,57 Grm. Hypochlorit- und 0,97 Grm. Chloratsauerstoff. Ursprünglich waren in der Lösung

0,650 Grm. Hypochloritsauerstoff.

Davon waren:

am Schluss des Versuchs noch vorhanden	0,148 Grm.,
in Chloratsauerstoff umgewandelt	0,245 „
	0,393 Grm.,

also waren durch Chlorentwicklung 0,257 Grm. activer Sauerstoff verloren, d. h. etwa ebenso viel als in Chloratsauerstoff übergegangen war. Diesem Verhalten lässt sich durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} 3\,HOCl + \bar{Cl} &= Cl\bar{O}_3 + 3\,\overset{+}{H} + 3\,\bar{Cl} \\ 3\,HOCl + 3\,\overset{+}{H} + 3\,\bar{Cl} &= 3\,H_2O + 3\,Cl_2 \end{aligned} \qquad (9)$$

Rechnung tragen. Es dürfte sich auch hier um einen Oxydationsvorgang handeln, welchem die Chlorionen unterliegen.

Werden also, wie in den vorbesprochenen Fällen, Hypochlorite neben Chloriden dem Einfluss der unterchlorigen Säure ausgesetzt, so findet diese mehr oxydirbare Stoffe vor, die Oxydation verläuft schneller, als wenn das Hypochlorit vorhanden ist. Aber auch, wenn zunächst letzteres allein in der Lösung sich befindet und mit unterchloriger Säure in Wechselwirkung tritt, wird immer ein Theil der entstehenden Salzsäure vorhandenes Hypochlorit angreifen und neue unterchlorige Säure geben; es müssen dann Chlorionen in der Lösung bleiben, so dass sich in Wirklichkeit stets beide Oxydationsvorgänge neben einander vollziehen werden. Bei dieser Complicirtheit des Reactionsverlaufes erschien es nicht möglich, die eine oder die andere der hierfür oben gegebenen Gleichungen durch Ermittlung der Geschwindigkeitsconstante auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Interessant ist, dass auch die hier besprochene Oxydirbarkeit der Chloride durch unterchlorige Säure Gay-Lussac nicht entgangen ist; er giebt an, dass man bei 100° auf diese Weise unter öfterer Erneuerung der unterchlorigen Säure ein Chlorid vollständig in das zugehörige Chlorat verwandeln kann.[1]) Dieselbe Thatsache hat später Williamson beobachtet.[2])

Es lassen sich nun die im Abschnitt 5 dargelegten Thatsachen unschwer einsehen. Wirkt auf eine durch Einleiten von Chlor in Alkalilauge erzeugte, also chloridhaltige, neutrale Hypochloritlösung eine kleine Menge freier Mineralsäure ein, so wird sich, wenn die Hypochloritlösung concentrirt war, alsbald verhältnissmässig wenig freie unterchlorige Säure vielem Hypochlorit und Chlorid gegenüber befinden, und es wird in der soeben erörterten Weise Chloratbildung eintreten; die dabei aus der unterchlorigen Säure entstandenen Wasserstoffionen aber werden zum grössten Theil sofort wieder zur Abspaltung neuer unterchloriger Säure dienen, und diese wirkt dann weiter zunächst auf das noch vorhandene Hypochlorit oxydirend ein. Je weniger von letzterem noch übrig bleibt, um so mehr verlangsamt sich der Vorgang, um so weniger Wasserstoffionen werden auch durch die Bethätigung der unterchlorigen Säure in der Zeiteinheit entstehen, und um so weniger neue

[1]) a. a. O. S. 178, Fussnote. [2]) a. a. O. S. 141.

unterchlorige Säure wird in Freiheit gesetzt; der Vorgang bleibt endlich nahezu stillstehen, wenn nur noch ganz wenig unterchlorige Säure in solcher Verdünnung vorliegt, dass sie auch auf die vorhandenen Chlorionen nicht mehr zu wirken vermag. Unter diesen Bedingungen vollzieht sich die Chloratbildung glatt und vollständig, und die Nebenvorgänge der Chlorabscheidung und dazu hier der — im Uebrigen noch gar nicht geklärten — Sauerstoffentwicklung treten ganz in den Hintergrund.

Wirkt aber dieselbe kleine Menge Mineralsäure, wie bei dem eben gedachten Fall, auf eine verdünntere Hypochloritlösung ein, so werden durch Hypochloritzersetzung die Wasserstoffionen nicht so schnell immer wieder verschwinden, und mit den vorhandenen Chlorionen und der freien unterchlorigen Säure in reichlicherem Maasse freies Chlor geben. Ganz Aehnliches muss geschehen, wenn auf concentrirte Hypochloritlösungen etwas grössere Mengen freier Säuren einwirken. Von den beiden in nicht zu verdünnten, angesäuerten Hypochloritlösungen möglichen Vorgängen: Chloratbildung und Chlorabscheidung, wird keiner jemals sich ausschliesslich abspielen, sondern sie werden stets neben einander verlaufen, und es wird nach den gerade vorliegenden Versuchsbedingungen bald der eine, bald der andere überwiegen.

Abschliessend können wir jetzt ganz allgemein sagen, dass, wenn unterchlorige Säure im richtigen Concentrationsverhältniss auf ihre eigenen Salze oder auf Chloride trifft, Chloratbildung erfolgen muss. Damit lassen sich eine grosse Zahl scheinbar sehr mannigfacher Erscheinungen gut übersehen, zu deren Verständiss es nur erübrigt, die Möglichkeiten für die Entstehung freier unterchloriger Säure zu erörtern.

7. Allgemeine theoretische Betrachtungen über die Entstehung von unterchloriger Säure.

Für die unterchlorige Säure sind sehr mannigfache Bildungsweisen bekannt gegeben worden, welche sich aber sehr leicht auf einen einzigen Vorgang zurückführen lassen.

Der Process bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien lässt sich so auffassen, dass zunächst das Chlor mit den

Hydroxylionen unter Bildung von Chlorionen und freier unterchloriger Säure in Wechselwirkung tritt:

$$\overset{+}{M} + O\overline{H} + Cl_2 = \overset{+}{M} + \overline{Cl} + HOCl. \quad (10)$$

Die unterchlorige Säure, von der immer ein gewisser, wenn auch kleiner Theil in seine Ionen gespalten ist, wird in diesem Falle sofort von überschüssigem Alkalihydrat neutralisirt werden. Das ist aber, wenn wir von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden zu anderen, und zwar schwer löslichen, schwächer basischen Oxyden übergehen, nicht immer in gleichem Maasse nöthig, da unter diesen Umständen ein Verbleiben überschüssiger Hydroxylionen in der Lösung während des Chloreinleitens kaum oder gar nicht eintreten wird. Es wird dann der Neutralisationsvorgang mehr oder weniger unvollständig verlaufen, und es werden grössere oder kleinere Bruchtheile der nach Gleichung 10 zunächst entstandenen unterchlorigen Säure in freiem Zustande verbleiben und je nach Umständen eine Chloratbildung herbeiführen können.

Ein besonderer Fall des durch die Gleichung 10 wiedergegebenen, zwischen Hydroxylionen enthaltenden Flüssigkeiten Chlor und sich abspielenden Vorganges liegt vor bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser. Da aber auch Wasserstoff- und Chlorionen aus unterchloriger Säure wieder Wasser und freies Chlor erzeugen, so erreicht jener Vorgang bald ein Ende, indem sich schon bei einer geringen Menge von unterchloriger Säure das Gleichgewicht

$$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO \quad (11)$$

herausbildet.

Es ist nun aber leicht möglich, dasselbe dauernd zu Gunsten der unterchlorigen Säure zu verschieben. Das kann einerseits dadurch geschehen, dass man die letztere immer wieder in andere beständigere Verbindungen überführt, z. B. indem man die Lösung von Chlor in Wasser dem Sonnenlichte aussetzt, und dadurch die unterchlorige Säure veranlasst, sich in Chlorsäure zu verwandeln.[1])

Andererseits ist aber die gedachte Verschiebung des Gleich-

[1]) Vergl. E. Klimenko, Ber. 28, 2558; daselbst S. 2562, s. auch die andere einschlägige Litteratur.

gewichtes dadurch möglich, dass man dem Wasser solche Stoffe hinzusetzt, welche das Auftreten einer höheren Concentration von Wasserstoffionen erschweren oder verhindern. Von Basen soll dabei nicht die Rede sein, da dieser Fall ja schon im Vorhergehenden inbegriffen ist. Aber auch neutrale Alkalisalze sind, wie man weiss, dazu geeignet, die Wasserstoffionenconcentration in einer Lösung sehr zu vermindern. Diese Fähigkeit besitzen sie um so mehr, je schwächer die Säure des Alkalisalzes gegenüber derjenigen Säure ist, welche sich in der vorliegenden Lösung in freiem Zussande befindet. Die letztere ist hier die so starke Salzsäure; es werden daher viele neutrale Alkalisalze im Stande sein, die Wasserstoffionenconcentration in verdünnter Salzsäure zu vermindern, d. h. die Entstehung freier unterchloriger Säure bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser zu begünstigen.

Da die unterchlorige Säure eine sehr schwache Säure ist, so wird sie in solchen Fällen grössten Theils in Freiheit bleiben und nur gegenüber den Salzen ähnlich schwacher Säuren zu gewissen Theilen in Hypochlorit übergehen. Je mehr von ihr, bezw. ihren Salzen entsteht, um so mehr Chlorionen müssen ja auch, im Sinne der Gleichung 11, auftreten, um so mehr bietet sich Gelegenheit zur Chloratbildung.

Es sollen zunächst einige auf die zuletzt erwähnte Möglichkeit der Bildung von unterchloriger Säure bezügliche Beispiele und dann der Fall ihrer Entstehung bei der Einwirkung von Chlor auf schwer lösliche Hydroxyde besprochen werden.

8. Einwirkung von Chlor auf die wässrigen Lösungen von Alkalisalzen.

Leitet man Chlor in eine Lösung von Natriumacetat, so kann nur eine geringe Concentration von Wasserstoffionen in der Lösung bestehen bleiben, es muss, wie bekannt ist, unterchlorige Säure in nicht unerheblichem Maasse sich bilden, welche z. B. aus gleichzeitig anwesenden Mangansalzen Mangandioxyd ausfällt.

Auf ganz ähnliche Weise muss in einer mit Chlor übersättigten Alkalihypochloritlösung freie unterchlorige Säure entstehen, welche ja dann zur Chloratbildung führt, wie oben betont wurde.

Auch beim Einleiten von Chlor in Lösungen von schwefelsauren Salzen oder von phosphorsaurem Natrium ist die Entstehung freier unterchloriger Säure von Williamson[1]) beobachtet worden. Er beschreibt die Erscheinungen nicht genauer, und auch wir haben uns ihr näheres Studium versagen müssen, so interessant die nähere Verfolgung dieser Dinge für unsere Theorie wäre. Wir haben uns auf die genauere Untersuchung eines einzigen, in dieses Erscheinungsgebiet gehörenden Falles beschränkt, nämlich den der Einwirkung von Chlor auf Alkalicarbonate.

Diesen Vorgang hat ja Berzelius zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt und ihn seinem äusseren Verlauf nach in allen Einzelheiten beschrieben.[2])

Diese lassen sich ja leicht voraussagen: Das Chlor zersetzt zunächst Wasser und bildet Salzsäure und unterchlorige Säure. Erstere erzeugt sofort Bicarbonat, es entsteht weitere unterchlorige Säure und Salzsäure, und so geht es fort. Ob auch die erstere auf Alkalicarbonat wirken kann, war durch den Versuch zu entscheiden. Gay-Lussac sagt darüber: „Die chlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, schwächer vielleicht als die Kohlensäure, obschon sie sich wechselseitig austreiben."

Mögen nun zu Anfang auch Hypochlorite entstanden sein, allmählich wird in dem Maasse, als man weiter Chlor einleitet, immer mehr Bicarbonat und damit immer mehr freie unterchlorige Säure gebildet. Je concentrirter diese in der Lösung wird, um so mehr wirkt sie auf etwa noch vorhandenes Hypochlorit bezw. auf das entstandene Chlorid oxydirend ein, giebt Chlorat, und die aus ihr sich bildende Salzsäure treibt schliesslich aus dem Bicarbonat die Kohlensäure aus. Man kann sich den Vorgang in die beiden durch folgende Gleichungen wiederzugebenden Phasen zerlegt denken:

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) } 3\,K_2CO_3 + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O = 3\,KCl + 3\,KHCO_3 + 3\,HOCl. \\ \text{b) } 3\,KCl + 3\,KHCO_3 + 3\,HOCl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,HC_2O_3. \end{array}\right\} (12)$$

Thatsächlich werden beide Vorgänge nicht nach einander, sondern zum Theil schon neben einander verlaufen; der zweite

[1]) a. a. O.

[2]) Lehrbuch der Chemie, deutsch von F. Wöhler. 4, S. 94.

hängt von der ursprünglichen Concentration des Carbonats und in seiner Geschwindigkeit auch von der Temperatur ab und kann mehr oder weniger unvollständig bleiben. Es bringen übrigens die Gleichungen 12 die bekannte Thatsache zum Ausdruck, dass man durch Einleiten von Chlor in starke Kaliumcarbonatlösung nicht weniger Chlorat erhalten kann, als wenn man von der äquivalenten Kaliumhydratlösung ausgeht.

Zur Beleuchtung dieser Verhältnisse wurde die Einwirkung von Chlor auf eine bei Zimmertemperatur gehaltene Lösung von 30,94 Grm. K_2CO_3 in 100 Ccm. näher untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle:

Uebersicht 11.

Zeit seit Beginn des Chloreinleitens	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.	Bemerkungen.
15 Minuten	0,35	0,41	
30 „	0,73	0,73	
34 „	0,79	0,80	
38 „	0,87	0,88	Lösung A abpipettirt.
56 „	1,55	1,59	Lösung B abpipettirt.
70 „	1,70	2,13	
85 „	1,13	—	Chlorat krystallisirt aus.
100 „	0,86	—	Die Lösung schäumt stark und riecht nach Chlor.

Nachdem nunmehr durch einen Luftstrom der Chlorüberschuss verjagt worden war, befand sich in der Lösung $^1/_2$ Stunde nach Abstellen des Chlorstroms 0,52 Grm. Hypochloritsauerstoff auf 100 Ccm. und die entstandene Chloratmenge war so gross, dass auf 100 Ccm, der Lösung an gesammtem aktiven Sauerstoff 3,65 Grm. gekommen wären, während nach der Rechnung auf Grund der Gleichung (12) 3,50 Grm. desselben auf 100 Ccm. zu erwarten waren.

Anfangs zeigte sich also der Hypochloritsauerstoff vom Gesammtsauerstoff nicht merklich verschieden, solange bis etwa $^1/_4$ des theoretischen aktiven Sauerstoffs in der Lösung war; als die Hälfte desselben entstanden war, machte sich schon ein kleiner Unterschied beider Zahlen bemerkbar, welcher bald

stark anwuchs. Von jetzt an nahm der Hypochloritsauerstoff trotz fortgesetzten Chloreinleitens nicht mehr zu, sondern ab.

Als der vierte Theil bezw. die Hälfte des zu erwartenden aktiven Sauerstoffs in der Lösung vorhanden war, wurden kleinere Antheile derselben abpipettirt (die Lösungen A und B), um, bei Seite gestellt, auf die im Laufe der Zeit etwa eintretenden Veränderungen untersucht zu werden. War nämlich in dem betreffenden Stadium der Einwirkung von Chlor auf Kaliumcarbonat freie unterchlorige Säure in der Lösung, so musste der Hypochloritsauerstoff allmählich in Chloratsauerstoff übergehen; war aber nur Hypochlorit gebildet, so durfte solche Veränderung nicht vor sich gehen. Es ergab sich Folgendes:

Uebersicht 12.

Lösung A (nach Sättigung von etwa $^1/_4$ des Carbonats mit Chlor entnommen)			Lösung B (nach Sättigung von etwa $^1/_2$ des Carbonats mit Chlor entnommen)		
Zeit nach Entnahme der Probe	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.	Zeit nach Entnahme der Probe	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	0,87	0,88	Anfangs	1,55	1,59
Nach 1 Stde.	0,87	—	Nach 40 Min.	1,51	—
„ 2 „	0,87	—	„ $1^1/_2$ Std.	1,40	—
„ 16 „	0,84	0,88	„ $2^1/_4$ „	1,32	—
—	—	—	„ $2^3/_4$ „	1,28	—
—	—	—	„ 16 „	0,84	1,35

Als die bei diesem Versuch benutzte concentrirte Kaliumcarbonatlösung $^1/_4$ der Chlormenge, für welche sie aufnahmefähig war, absorbirt hatte, war der Hypochloritsauerstoff in ihr also kaum anders als in Gestalt von unterchlorigsaurem Salze vorhanden. Erst als mit dem weiteren Uebergange von $\overline{CO_3}$-ionen in $H\overline{CO_3}$-ionen die Wasserstoffionenconcentration in der Lösung bedeutender werden konnte, etwa nach Sättigung der Hälfte des Carbonats mit Chlor, giebt sich das Vorhandensein freier unterchloriger Säure durch das Einsetzen der Chloratbildung zu erkennen, welche von nun an immer schneller erfolgt.

Wie schon bemerkt, ist sie in ihrer Geschwindigkeit abhängig von der Concentration der freien unterchlorigen Säure,

sowie derjenigen des Chlorids und des Hypochlorits. Bei der Darstellung des Eau de Javelle durch Einleiten von Chlor in Alkalicarbonat bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung muss man also von ziemlich verdünnten Lösungen ausgehen, will man ein einigermaassen beständiges Präparat haben. Eine so hergestellte Lösung muss als Bleichmittel, wie man ohne Weiteres sieht, wirksamer, wenn auch weniger haltbar, sein, als eine solche, welche von demselben Hypochlorittiter durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorkalk- und Alkalicarbonatlösung bereitet war.[1])

Geht man von einer Bicarbonatlösung aus, so bildet sich auch in dieser, wie seit Langem bekannt ist, freie unterchlorige Säure, welche je nach den vorliegenden Concentrationsverhältnissen mehr oder weniger weit in Chlorat überzugehen vermag. Bei dem folgenden Versuch wurde in eine Lösung von 20 Grm. $KHCO_3$ Chlor bis zur Sättigung eingeleitet, wobei dauernd Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwich.

Uebersicht 13.

Zeit seit Beginn des Chloreinleitens	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.	Bemerkungen.
Nach 15 Min.	0,24	0,23	
„ 34 „	0,76	0,82	
„ 50 „	0,93	1,27	
„ 65 „	0,90	1,58	Es krystallisirt Chlorat aus.
„ 90 „	0,81	—	Die Lösung riecht nach Chlor.

Nach Vertreibung des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom, fand sich in der Lösung 0,59 Grm. Hypochloritsauerstoff auf 100 Ccm., und so viel Chlorat war entstanden, dass der Gesammtsauerstoff 1,79 Grm. auf 100 Ccm. betrug, während sich 1,60 Grm. desselben durch Rechnung ergaben, wenn man dem Vorgange die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{c} \text{a. } 6KHCO_3+3Cl_2+3H_2O= \\ 3KCl+3HOCl+3KHCO_3+3H_2CO_3; \\ \text{b. } 3KCl+3HOCl+3KHCO_3+3H_2CO_3= \\ KClO_3+5KCl+6H_2CO_3 \end{array}\right\} \quad (13)$$

[1]) Vgl. hierüber Lunge, Handb. d. Sodaindustrie, 3, S. 427—428.

zu Grunde legt. Auch hier wird der Vorgang, welchem die Gleichung b) entspricht, hinsichtlich der Vollständigkeit seines Verlaufes durch die Concentration der Ausgangslösung sehr beeinflusst.

Den soeben erörterten Fällen ist der von Williamson beobachtete an die Seite zu stellen, bei dem die Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Caliumcarbonat freie unterchlorige Säure erzeugte. Andererseits konnten wir in einer Chlorkalklösung nach 1stündiger Behandlung mit Kohlensäure eine reichliche Entstehung von Chloratsauerstoff nachweisen. Die Lösung enthielt auf 100 Ccm.:

Anfangs 1,13 Grm. Hypochloritsauerstoff und 0,24 Grm. Chloratsauerstoff,

nach der Behandlung mit CO_2 0,28 Grm. Hypochloritsauerstoff und 0,94 Grm. Chloratsauerstoff.

Durch Verflüchtigung freier unterchloriger Säure war ein Verlust an aktivem Sauerstoff eingetreten.

Auch die von Lunge und Landolt ermittelte langsame Abnahme des Titers von im Dunkeln im offenen Gefäss stehenden Chlorkalklösungen dürfte wohl dem Einfluss des Kohlensäuregehaltes der Luft zuzuschreiben sein.

9. Ueber die Einwirkung von Chlor auf schwer lösliche Oxyde und über deren Hypochlorite.

Es ist im Abschnitt 7 schon betont worden, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Hydroxyde zunächst die Entstehung freier unterchloriger Säure anzunehmen ist; ganz unabhängig hiervon vollzieht sich dann ein zweiter Vorgang, derjenige der Neutralisation der unterchlorigen Säure durch etwa im Ueberschuss vorhandenes Hydroxyd.

Wirkt Chlor auf die Lösungen der Alkalihydrate, so ist Hydroxyl in hinreichender Menge vorhanden, um den Neutralisationsvorgang herbeizuführen. Es kann jedoch bei der geringen Dissociationsfähigkeit der unterchlorigen Säure dieser Process nicht ganz vollständig verlaufen; die Alkalihypochlorite werden zu einem kleinen Theile hydrolytische Spaltung erfahren, und in ihren gerade „neutralen“ Lösungen wird freie unterchlorige Säure vorhanden sein. An der in ihnen sich vollziehenden Chloratbildung wird diese daher auch betheiligt

sein. Eingehendere Untersuchungen über diesen Punkt auszuführen, haben wir uns versagt, so interessant sie auch vom theoretischen Standpunkt aus wären.[1])

Viel beträchtlicher wird natürlich der Einfluss der Hydrolyse bei den Hypochloriten schwächerer Basen. Wir haben gleiche Antheile einer möglichst neutralen Natriumhypochloritlösung mit dem ihrem Hypochloritgehalt genau entsprechenden Mengen von Calciumchlorid, Magnesiumsulfat und Zinksulfat versetzt, welche dafür sämmtlich in der gleichen Menge Wasser gelöst waren, und ihr Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Während die Magnesiumlösung völlig klar blieb, schied die Calciumlösung allmählich eine kleine Menge Kalkhydrat ab, und die Zinklösung gab sofort beim Zumischen zur Hypochloritlösung einen dicken Niederschlag von Zinkhydrat. Demnach enthält die Magnesiumlösung nur wenig freie unterchlorige Säure, die Calciumlösung etwas mehr davon und die Zinklösung ganz reichliche Mengen derselben. Danach wird vor Allem in der letzteren eine Chloratbildung eintreten, wie es die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche auch darthun.

Uebersicht 14.

Zeit nach Vermischung der Lösungen.	Magnesiumhypochlorit		Calciumhypochlorit		Zinkhypochlorit	
	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	0,67	0,12	0,67	0,11	0,67	0,11
Nach 20 Min.	0,63	—	0,65	—	0,43	—
„ 70 „	0,64	—	0,63	—	0,29	—
„ 3 Std.	0,64	—	0,64	—	0,24	—
„ 7 „	0,63	—	0,64	—	0,18	—
„ 23 „	0,63	—	0,61	—	0,13	—
„ 47 „	0,60	0,17	0,46	0,32	0,09	0,63

Eine unmittelbare Beziehung zur Basicität der hier in Rede stehenden Hydroxyde zeigen diese Erscheinungen nicht,

[1]) Bhaduri (a. a. O.) fand, dass in alkalischen Alkalihypochloritlösungen die Chloratbildung mit der Verdünnung der Lösungen langsamer, von einem gewissen Verdünnungsgrade ab aber wieder lebhafter wird. Möglicherweise spielt hier die hydrolytische Spaltung eine Rolle.

da alle Umstände, welche das Ausfallen der durch Hydrolyse aus den Hypochloriten abgespaltenen Hydroxyde erschweren, auch die Bethätigung der freien unterchlorigen Säure bei der Chloratbildung beschränken müssen.

Vom Magnesium- und Zinkhypochlorit haben Lunge und Landolt[1]) ganz Aehnliches wie wir beobachtet und ferner gefunden, dass auch, wie nicht anders zu erwarten, das durch doppelte Umsetzung in wässriger Lösung erzeugte Aluminiumhypochlorit sich völlig in seinem Verhalten dem Zinksalz anschliesst.

Auf der anderen Seite aber fanden sie, dass beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Magnesiumhydroxyd vertheilt war, ebenso eine Chloratbildung erfolgte, als wenn sich Zinkhydroxyd in dem Wasser befand. Sie schliessen daraus, dass das Magnesiumhypochlorit im Entstehungszustande aus Chlor und Magnesiumhydroxyd sich anders verhält, reactionsfähiger ist, als im fertig gebildeten Zustande. Eine solche Annahme aber wird unnöthig, wenn wir der oben dargelegten Theorie über die Einwirkungsart von Chlor auf Hydroxyde folgen. Danach entsteht, wenn Chlor auf Magnesiumhydrat in Wasser trifft, zunächst nur Magnesiumchlorid und freie unterchlorige Säure; und die stets nur geringe Hydroxylconcentration der Lösung wird wohl gerade für diesen Vorgang ausreichen. Wie weit nachträglich die unterchlorige Säure in Magnesiumhypochlorit übergeht, hängt von der Schnelligkeit ab, mit der Magnesiumhydrat sich löst, und von seiner Basicität. Jedenfalls bleibt während des Chloreinleitens genug überschüssige freie unterchlorige Säure in der Lösung, um eine Chloratbildung in erheblichem Maasse herbeizuführen, und auch nachher dürfte keine so völlige Neutralisation eintreten, dass sie ganz zum Stillstand käme.

Wie die Dinge bei der Einwirkung von Chlor auf schwer lösliche Oxyde liegen, hat mit voller Schärfe Stas bei seinen Untersuchungen über das Silberhypochlorit erkannt. Er giebt darüber Folgendes an[2]): „Wenn man unter fortwährendem Schütteln einen langsamen Chlorstrom in Wasser leitet, das

[1]) a. a. O.

[2]) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc. (Deutsch von Aronstein) S. 91.

einen Ueberschuss an Oxyd oder kohlensaurem Silber suspendirt enthält, so ist die erste Einwirkung dieselbe [nämlich als wenn eine Ueberschuss von Chlor angewandt wird]; es wird Chlorsilber und unterchlorige Säure gebildet; aber diese unterchlorige Säure bleibt nur einen Augenblick im freien Zustande, sie verwandelt langsam einen Theil des Silberoxyds oder kohlensauren Silbers in unterchlorigsaures Salz. Wenn man nach einiger Zeit den Chlorstrom unterbricht, aber noch fortwährend schüttelt, so verliert die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch nach unterchloriger Säure, aber ihr energisches Bleichvermögen behält sie bei, da das entstandene unterchlorigsaure Silber sehr löslich in Wasser ist."

Hier, wo für einen Ueberschuss des dem mit ihm in Berührung befindlichen Wasser ja stets deutlich alkalische Reaction ertheilenden Silberoxyds gesorgt ist, tritt freie unterchlorige Säure nicht im Ueberschuss auf, sondern geht in Hypochlorit über. Bleibt aber dessen Lösung sich selbst überlassen, so tritt bald Hydrolyse ein, und die Chloratbildung erfolgt allmählich unter Abscheidung von Chlorsilber. Solange die Flüssigkeit mit Silberoxyd geschüttelt wurde, neutralisirte dieses immer die aus der freien unterchlorigen Säure dabei sich bildenden Wasserstoffionen und die Chloratbildung konnte nicht fortschreiten.

Wieder etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd. Dieses löst sich einerseits nur sehr wenig, andererseits dürfte das Quecksilberhypochlorit sehr weitgehend hydrolytische Spaltung erfahren, so dass stets freie unterchlorige Säure sich bildet. Da aber der grösste Theil des Quecksilberchlorids als basisches Salz unlöslich wird, der in Lösung verbleibende aber bei der bekannten sehr geringfügigen elektrolytischen Dissociation dieses Salzes sehr wenig Chlorionen liefert, so ist einer Chloratbildung ganz der Boden entzogen, und gerade deshalb bietet die Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd die günstigen Bedingungen für die Darstellung der freien unterchlorigen Säure.

Für diesen letzteren Process ist es nun bekannt, dass sein Gelingen von der Form abhängt, in der das Quecksilberoxyd angewandt wird. Benutzt man statt des frisch gefällten gelben Oxyds das rothe, so verläuft die Operation unbefriedigend,

offenbar, weil es zu langsam Hydroxylionen in Wasser hinein entsendet. Dieser Einfluss der Erscheinungsform, in welcher ein Oxyd sich gerade befindet, ist in allen Fällen im Auge zu behalten. Wir wollen hier einige nach dieser Richtung, bezüglich der Wechselwirkung zwischen Chlor und Kalkhydrat, gemachte Beobachtungen anführen, da sie uns geeignet erscheinen, die von uns vertretenen Ansichten zu unterstützen.

Vertheilt man frisch gelöschten Kalk in Wasser, so kann man ziemlich schnell einen Chlorstrom einleiten, ohne befürchten zu müssen, dass er, zumal im Anfange, nicht genügend Hydroxyle zur Reaction und dann zur Sättigung der entstehenden unterchlorigen Säure vorfinden könne; in der That entsteht ja, wie Eingangs erwähnt, hierbei nur Calciumhypochlorit. Unterwirft man nun aber eine neutrale, reine Chlorcalciumlösung der Elektrolyse, so ändert sich die Erscheinung. An der Kathode bildet der Strom Calciumhydrat und an der Anode in ziemlich entsprechender Menge freies Chlor, welches zunächst in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Es würde, wenn alles Kalkhydrat in der Lösung bliebe, gerade so viel Hydroxyle finden, als nöthig wären, um Calciumhypochlorit zu bilden. Nun aber wird die Lösung an der Kathode mit Kalkhydrat übersättigt, dieses scheidet sich aus, und fällt im Gefässe zu Boden. Das Chlor findet also sehr bald in der Lösung verhältnissmässig wenig Hydroxylionen, mit denen es wohl unterchlorige Säure bilden kann, die aber nicht zu deren Neutralisation ausreichen; es bleibt also unterchlorige Säure im freien Zustande in Lösung.[1])

In der That zeigt eine der Elektrolyse unterworfen gewesene neutrale Chlorcalciumlösung stark den Geruch der unterchlorigen Säure; sie besitzt ganz wie Chlorkalklösungen, welche durch kleine Zusätze von Essigsäure oder Natriumbicarbonat „activirt" sind[2]), gegenüber einer gewöhnlichen aus Chlorkalk erzeugten Calciumhypochloritlösung von gleichem Titer, ein erhöhtes Bleichvermögen[3]), und endlich geht sie, sich selbst überlassen, allmählich in Chlorat über, wobei das am Boden des Gefässes verbliebene Kalkhydrat langsam sich

[1]) Vergl. Bischoff u. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 4, S. 466.
[2]) Vergl. Lunge u. Landolt a. a. O. S. 346.
[3]) Schoop, Zeitschr. f. Elektroch. 2, 210.

vermindert und gelegentlich ganz verschwindet. Diese Seite des Verhaltens einer solchen Lösung zeigt folgendes Beispiel:

Eine Lösung von 49 Grm. krystallisirtem Chlorcalcium in 100 Ccm. wurde bei 10°—11° mit einer Stromstärke von 2 Amp. zwischen zwei einander parallel und senkrecht gestellten Platinblechen von je 12 Quadratcm. einseitiger Oberfläche der Elektrolyse unterworfen. Nach 3 Stunden wurde der Strom unterbrochen, die Elektroden entfernt, und die Lösung sich selbst überlassen. Sie zeigte:

Uebersicht 15.

Zeit nach Schluss der Elektrolyse.	Grm. Hypochloritsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Chloratsauerstoff in 100 Ccm.	Grm. Gesammtsauerstoff in 100 Ccm.
Anfangs	0,66	0,84	1,50
Nach 20 Minuten	0,54	0,96	1,50
„ 40 „	0,46	1,04	1,50
„ 60 „	0,37	1,13	1,50
„ 1½ Stunde	0,27	1,23	1,50
„ 2 Stunden	0,18	1,33	1,51
„ 2½ Stunden	0,15	1,35	1,50
„ 3½ „	0,13	1,37	1,50
„ 4½ „	0,12	1,34	1,46
„ 5½ „	0,11	1,36	1,47
„ 20 „	0,07	1,44	1,51

Die Lösung verhielt sich also ganz wie eine schwach angesäuerte Chlorkalklösung; Erwärmen beschleunigte die Umwandlung sehr erheblich, ein Alkalizusatz vermochte sie ganz aufzuheben.

Eine so schnelle Umwandlung des Hypochloritsauerstoffs in Chloratsauerstoff beobachtet man nun aber nicht immer in einer elektrolysirten Chlorcalciumlösung. Oft erfolgt dieselbe nur sehr träge. Dann ist aber auch stets die abgeschiedene Menge von Calciumhydrat gegenüber jenen Fällen stark vermindert: das Hydroxyd hat sich nur in geringem Maasse und in einer lockereren, schnell wieder löslichen Form abgeschieden, so dass die Menge der unneutralisirt bleibenden unterchlorigen Säure sehr viel geringer ist als dort. Die Ursache für diese Schwankungen in der Beschaffenheit des Kalkhydrates haben wir nicht auffinden können; wir mussten es dem Zufall überlassen, ob die Abscheidung des Kalkhydrates mehr oder weniger reichlich ausfiel.

Auf der anderen Seite steht die von Oettel[1]) gemachte und von uns bestätigte Beobachtung, dass bei Gegenwart von Chlorkalium oder Chlornatrium bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen besonders grosse Mengen von Kalkhydrat, und zwar in dichten Krusten, aus der Flüssigkeit sich absetzen. Seine Wiederauflösung erfolgt so langsam, dass dauernd nicht ganz unerhebliche Mengen freien Chlors aus der Lösung entweichen, sei es, dass unterchlorige Säure in allzu grosser Menge auftritt, sei es, dass nicht genug Hydroxylionen vorhanden sind, um mit allem an der Anode frei werdenden Chlor in Wechselwirkung zu treten.

10. Schluss.

Die im Vorstehenden dargelegten und, wie wir glauben, in ihren Hauptzügen dem Verständniss etwas näher gerückten Beziehungen der unterchlorigen Säure zur Chlorsäure bieten, wie wiederholt angedeutet wurde, noch gar manche Stellen, an denen die weitere Forschung einsetzen muss. Sie bedürfen ganz besonders noch insofern der Ergänzung, als der Entstehung der Ueberchlorsäure bisher nicht gedacht wurde. Bei den von uns hier studirten Umwandlungen haben wir sie in irgend merklichen Mengen nicht beobachtet. Sie soll ja unter dem Einfluss des Lichtes im Chlorwasser sich bilden, und entsteht in wässriger Lösung sehr leicht durch Elektrolyse der Chlorsäure oder eines ihrer Salze.[2]) Die Art ihrer Entstehung in wässriger Lösung beansprucht aber grosses Interesse, weil ja der rohe Chilesalpeter gewisse Mengen überchlorsaurer Salze enthält.

Auch eine genauere Untersuchung der gegenseitigen Beziehungen der Säuren HXO und HXO_3 bei den anderen Halogenen wäre für eine allgemeinere Auffassung der hier besprochenen Verhältnisse von hohem Werth. Von den Salzen der unterjodigen Säure weiss man[3]), dass sich auch in alkalischer Lösung die Umsetzung $3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ$ sehr schnell vollzieht. Verhältnissmässig wenig genau sind die betreffenden

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 5, 1.

[2]) Stadion, Gilbert's Ann. 52, 219; Kolbe, dies Journ. 41, 138; Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 386; Winteler, ebenda 5, 217.

[3]) Vergl. A. Schwicker, Zeitschr. f. physik. Ch. 16, 303.

Beziehungen beim Brom bekannt, so oft auch in der organischen Chemie die so vielseitige Oxydation mit Brom und Alkali angewandt wird.

Wir haben unsere Untersuchungen nach dieser Richtung nicht ausgedehnt, um uns nicht allzu weit von unserem Ausgangspunkte, der Frage nach der Deutung der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chloralkalilösungen, zu entfernen. Soweit es sich hier um die elektrolytische Chloratbildung handelt, hat Herr Dr. E. Müller im hiesigen Laboratorium eine Experimentaluntersuchung unternommen, um zu sehen, inwiefern die in den vorstehenden Darlegungen aufgestellten Gesichtspunkte auch auf diesem Felde zur Klärung dienen können; er wird in Kürze über seine Ergebnisse berichten.

Dresden, 3. Januar 1899.

Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaalen von Crania, Terebratulina und Waldheimia;

von

Franz Kunckell.

Von verschiedenen Chemikern liegen Analysen von Muschelschalen vor. Nach diesen Untersuchungen bestehen die Muschelgehäuse vornehmlich aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, gemengt mit mehr oder weniger kohlensaurer Magnesia.

Analysen von Brachiopodenschaalen sind nur wenig in der Literatur zu finden. Dies wird wohl seinen Grund in der bedeutend schwereren Zugänglichkeit des Materials haben.

Hunt und Logan[1]) untersuchten zuerst die Schaalen von fossilen und lebenden Lingulaarten.

---

[1]) Silliman, Americ. Journal, 17, S. 235—239.

Sie fanden:

	Fossile Lingula	*Lingula ovalis*
$Ca_3(PO_4)_2$	= 44,7 %	85,79 %
$CaCO_3$	= 6,6 „	11,75 „
$MgCO_3$	= 4,76 „	MgO 2,8 „.
Fe_2O_3 und Al_2O_3	= 8,6 „	
Unlösliche Substanz	= 27,9 „	
Flüchtige Materie	= 5,0 „	

Aehnlich ist die Zusammensetzung von *Discina*.

Nach den Analysen von Pandes enthält *Obolus* nur phosphorsauren Kalk, gemengt mit wenig Magnesiumoxyd.

Hilger[1]) wiederholte später die Analysen von *Lingula ovalis* und fand mit den von Hunt und Logan angegebenen Zahlen übereinstimmende Daten. Die Menge der organischen Substanz variirt zwischen 26,4% bis 48,9%.

An derselben Stelle berichtet Hilger über die Zusammensetzung der Schaalen von *Rynchonella;* diese enthalten:

$Ca_3(PO_4)_2$	= 86,65 %
$CaCO_3$	= 11,25 „
$MgCO_3$	= 0,86 „
$FePO_4$	= 0,02 „
SiO_2	= 0,31 „.

Hilger's Analysen beziehen sich auf den Glührückstand der Schaalen.

Die von mir ausgeführten Analysen wurden mit pulverisirter, lufttrockner Substanz angestellt.

Das nöthige Material hatte Herr Prof. Blochmann die Güte, mir zu überlassen.

In den Schaalen von *Crania anomala* O. F. M. fand ich

$CaCO_3$	= 87,8 %
$CaSO_4$	= 2,15 „
$Ca_3(PO_4)_2$	= 0,28 „
$MgCO_3$	= 3,4 „
MgO	= 1,8 „
organische Substanz	= 4,3 „
	99,73.

Die organische Substanz bestimmte ich durch Gewichtsverlust der Schaalen beim Glühen und Abziehen der gefundenen Kohlensäure und

[1]) Dies. Journ. (1867) 3, 419.

des Wassers vom Gesammtglühverlust. Der Glühverlust betrug hier 45,00 %.

0,5 Grm. der gepulverten Schaale schüttelte ich 10 Minuten mit 5 Grm. Wasser, filtrirte und fand, dass das Filtrat nicht alkalisch reagirte. Wäre freies Calciumoxyd (ungefähr 1 % bis 1,5 %) vorhanden gewesen, so hätte ich eine deutliche alkalische Reaction bekommen müssen. Ein mechanisches Gemenge obiger Zusammensetzung mit 1 bis 1,5 % CaO reagirte schwach alkalisch; 100 Theile Wasser lösen 0,1285 Grm. Calciumoxyd, dagegen nur 0,001 Grm. Magnesiumoxyd.

Die Phosphorsäure wurde nach Sonnenschein mit Hilfe von Ammonmolybdänat bestimmt.

Die zweite Brachiopodenart, deren Schaale ich analysirte, war *Terebratulina caput serpentis* L. Die Analyse ergab einen Gehalt von:

$CaCO_3$	= 94,6	%
$CaSO_4$	= 2,4	„
$MgCO_3$	= 1,05	„
organische Substanz	= 2,55	„
	100,60.	

Der Glühverlust beträgt 44,9 %.

Ausserdem waren Spuren von Phosphorsäure und eine ganz minimale Menge Eisen nachzuweisen. 0,5 Grm. der Schaalen, in einigen Gramm verdünnter Salpetersäure gelöst, gaben mit Rhodankaliumlösung eine nur schwache Rothfärbung.

Ferner bestimmte ich die Zusammensetzung der Schaalen von *Waldheimia oranium* O. F. M. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

$CaCO_3$	= 96,2	%
CaO	= 0,3	„
MgO	= 0,6	„
$CaSO_4$	= 0,9	„
$Ca_3(PO_4)_2$	= 0,18	„
organische Substanz	= 2,00	„
	100,18.	

Trotzdem neben Magnesiumoxyd eine geringe Menge Calciumoxyd vorhanden ist, tritt beim Schütteln der gepulverten Schaalen mit Wasser im Filtrat nicht sogleich alkalische Reaction ein. Die Reaction auf Eisen mit Rhodankalium, nach oben angegebener Weise ausgeführt, zeigte, da sie viel intensiver eintrat, eine grössere Menge Eisen an, wie bei Terebratulina.

Stellt man die bisher ausgeführten Analysen der genannten Brachiopodenschaalen zusammen, so sieht man, dass man mit Hilfe der Analyse in der Lage ist, die einzelne Gattung zu erkennen.

Leicht und bestimmt kann man Lingula von Bynchonella, Crania, Terebratulina und Waldheimia unterscheiden, denn Lingula enthält fast die 10fache Menge organische Substanz, und während Lingula und Rynchonella fast ausschliesslich aus phosphorsaurem Kalk bestehen, enthalten die drei letztgenannten Schaalen nur wenig derselben. Crania, Terebratulina und Waldheimia bestehen vorwiegend aus kohlensaurem Kalk. Von diesen drei nimmt Crania eine gesonderte Stellung ein, denn sie enthält nicht nur die doppelte Menge organische Substanz, sondern auch mehr Magnesium, wie Terebratulina und Waldheimia. Die Schaalen von Terebratulina und Waldheimia haben fast dieselbe Zusammensetzung.

Zur leichteren Uebersicht der Analysen diene folgende Tabelle:

	Crania	*Terebratulina*	*Waldheimia*
$CaCO_3$	87,8 %	94,6 %	96,2 %
$CaSO_4$	2,15 „	2,4 „	0,9 „
$Ca_3(PO_4)_2$	0,28 „	Spuren	0,18 „
CaO	—	—	0,3 „
$MgCO_3$	3,4 „	1,05 %	—
MgO	1,8 „	—	0,6 „
Fe_2O_3	Spuren	minimale Menge	Spuren
Organische Substanz . .	4,3 %	2,55 %	2,00 „
	99,73	100,60	100,18

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXXI. Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren;

von

Johannes Seidel.

Bei der Jodirung organischer Substanzen handelt es sich nach Kekulé vor Allem darum, die durch die Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure unschädlich zu machen. Geschieht dies nicht, so wirkt dieselbe auf die etwa gebildeten Jodirungsprodukte rückwärts substituirend, wie Kekulé[1]) dies an der Jodessigsäure nachgewiesen hat:

$$\left.\begin{matrix} J \\ + \\ J \end{matrix}\right| \begin{matrix} CH_2.COOH \\ \\ H \end{matrix} \longrightarrow J_2 + CH_3COOH;$$

und eine entsprechende Gleichung gilt für jede jodirte organische Substanz. Sie findet übrigens ihr einfachstes Analogon in der leichten Zersetzlichkeit der HJ-Säure selbst:

$$\left.\begin{matrix} J. \\ + \\ J. \end{matrix}\right| \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \longrightarrow J_2 + H_2.$$

Um die bei der Jodirung entstehende HJ-Säure unschädlich zu machen, kommen verschiedene Wege in Betracht. Die wichtigsten davon sind folgende:

1. Operiren in alkalischer Lösung (Methode Körner)[2]),
2. Einwirkung von Jod bei Gegenwart von oxydirenden Agentien wie Jodsäure (Kekulé)[3]), Schwefelsäure (Neumann)[4]),
3. Einwirkung von Jod bei Gegenwart von gewissen Salzen (Halogenüberträgern) wie $FeCl_3$, $FeBr_3$, FeJ_2 u. a. (L. Meyer)[5]).

---

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. XI. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **137**, 231.

[2]) Wilh. Körner, Ueber einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols. Ann. Chem. **137**, 197.

[3]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen. II. Substitutionsprodukte des Benzols. Ann. Chem. **137**, 129.

[4]) G. S. Neumann, Schwefelsäure als Jodüberträger. Dissertation. Ann. Chem. **241**, 33. Vergl. auch Istrati, Ber. 1891, Ref. 190.

[5]) L. Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Chem. **231**, 195.

Gewissermaassen als eine Modification von Methode 1 kann das Verfahren angesehen werden, das zuerst von Hlasiwetz und Weselsky[1]) angewendet wurde, und das, wo es überhaupt anwendbar ist, grosse Vorzüge vor allen anderen besitzt: nämlich das Verfahren unter Anwendung eines leicht reducirbaren Metalloxydes wie HgO. Letzteres bindet die frei werdende HJ-Säure unter Bildung von H_2O und HgJ_2, welches schön roth krystallinisch ausfällt. Da die Reaction nach Angaben der Autoren äusserst glatt verläuft, ohne Bildung von Nebenprodukten, da sie ferner bei Zimmertemperatur sich abspielt und die Anwendung kräftiger und zerstörend wirkender Agentien ganz umgeht, da sie endlich fast mit den theoretischen Mengen zu operiren erlaubt und in ihrem ganzen Verlaufe von Anfang bis Ende sich genau controlliren lässt, so wandte ich dieser Methode mein besonderes Augenmerk zu.

Folgende Substanzen habe ich einer Jodirung unterworfen:

I. Saligenin $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\ (1)\\OH\ \ \ (2)\end{cases}$.

II. Salicylaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ (1)\\OH\ \ (2)\end{cases}$.

III. p-Oxybenzaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ (1)\\OH\ \ (4)\end{cases}$.

IV. Cumarin $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\O\text{——}CO\end{cases}$.

V. Anisaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\ \ (1)\\OCH_3\ (4)\end{cases}$.

Mit den dabei entstandenen Körpern habe ich zur näheren Charakterisirung derselben mannigfache Reactionen ausgeführt. Ferner habe ich mit den Muttersubstanzen noch einige Versuche angestellt, die nur in entfernterem Zusammenhang mit der Jodirung stehen, die aber von allgemeinerem Interesse sind, da sie das Verhalten dieser Körper bei gewissen, in der aromatischen Reihe häufig ausgeführten Processen beleuchten.

---

[1]) H. Hlasiwetz und P. Weselsky, Ueber das Bijodphenol. Ber. 2, 523.

P. Weselsky, Ueber die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. Ann. Chem. 174, 99.

Diese Versuche habe ich dann am Schlusse jedes einzelnen Kapitels angefügt.

I. Jodirung des Saligenins.

Das Saligenin $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_2.OH\ (1)\\OH\ \ \ \ \ (2)\end{matrix}\right)$ ist einer der einfachsten Vertreter einer Körperklasse, die man als Phenolalkohole bezeichnet. Man versteht darunter diejenigen aromatischen Verbindungen, welche ausser dem Hydroxyl der Seitenkette, das den Träger des Alkoholcharakters darstellt, auch ein solches im Kern enthalten, das dann der Verbindung gewisse charakteristische Merkmale der Phenole verleiht.

Zu den Eigenschaften dieser Körperklasse, die durch die Gegenwart der Alkohol- und der Phenolgruppe bedingt sind, treten jedoch noch eine Reihe neuer hinzu, die auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Hydroxylgruppen zurückzuführen sind.

Dieser gegenseitige Einfluss erreicht naturgemäss sein Maximum, wenn die betreffenden Gruppen in Orthostellung zu einander sich befinden. So sind gerade diese Körper, wie z. B. das Saligenin am leichtesten geneigt zu Condensationen, wobei unter Wasserabspaltung mehrere Moleküle zusammentreten. Schon durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte gehen dieselben in harzige Anhydride über.

Für die Jodirung einer so empfindlichen Substanz schien mir nun die Weselsky'sche Methode aus den oben angeführten Gründen ebenso geeignet, wie die anderen Methoden von vorn herein gänzlich unbrauchbar und aussichtslos. Meine Erwartungen wurden durch die Versuche im Wesentlichen bestätigt; doch zeigte sich, dass auch bei der Weselsky'schen Methode ein grosser Theil des Saligenins verharzte. Man muss eben, wenn man die so leichte Zersetzlichkeit desselben in Betracht zieht, auch mit den erhaltenen geringen Ausbeuten zufrieden sein.

A. Hauptversuch.

Saligenin wurde in 96 procent. Alkohol gelöst und dazu die aufs Monoderivat berechnete Jodmenge nach und nach in

kleinen Portionen eingetragen. Nach jedem Jodzusatz wurde von frisch gefälltem und gereinigtem HgO so viel zugegeben, dass beim Schütteln Entfärbung eintrat. Es findet eine merkliche Wärmeentwicklung statt und HgJ_2 fällt in schönen rothen Nadeln aus. Dabei soll sich der Process im Sinne der folgenden Gleichung vollziehen:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\OH\end{cases} + 2\,J + 2\,HgO \longrightarrow 2\,C_6H_3J\begin{cases}CH_2.OH\\OH\end{cases} + HgJ_2 + H_2O.$$

Es kann sich also nur die Hälfte des angewendeten Jods in dem gebildeten Jodirungsprodukt wiederfinden, während die andere an das Quecksilber geht. Nach Beendigung des Processes, den man übrigens zweckmässig unter Zuhülfenahme einer Turbine oder irgend eines Rührwerkes vornimmt, wird der schwere Hg-Schlamm (in der Hauptsache HgJ_2 und unumgesetztes HgO, vielleicht auch Oxyjodid) von der hellgelben alkoholischen Lösung, welche die organischen Bestandtheile enthält, durch Absaugen getrennt, mit Alkohol nachgewaschen und aus der Lösung der Alkohol abdestillirt. Es bleibt ein Rückstand, der noch beträchtliche Mengen Quecksilbersalz enthält, welches übrigens, wie ich noch später zeigen werde, selbst in Flüssigkeiten wie Aether und Ligroin (!) eine merkliche Löslichkeit besitzt und selbst mit Wasserdampf flüchtig zu sein scheint.

Dieser Rückstand wurde zur Extraction der organischen Bestandtheile mit ziemlich concentrirter Sodalösung aufgenommen und auf dem Wasserbade längere Zeit damit erwärmt. Es bildete sich eine etwas trübe, braune Lösung, welche von dem zurückbleibenden Quecksilberschlamm abfiltrirt werden sollte. Bei einer geringen Abkühlung jedoch, sowie beim Auswaschen und Verdünnen mit Wasser wurde die Trübung viel stärker, was namentlich das Filtriren erschwerte oder wenigstens als nutzlos erscheinen liess. Der aus dem warmen, alkalischen Filtrat sich ausscheidende Körper hatte sich bis zum anderen Tage gut abgesetzt und wurde für sich behandelt. Er hinterliess keinen anorganischen Rückstand beim Glühen, war also kein Natriumsalz. Er wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, die kochende Lösung zur Entfernung von Harz

durch ein Faltenfilter gegossen und krystallisiren lassen. Sie lieferte dabei prachtvolle, glänzende, dreieckig gestaltete, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 138°.

Die alkalische Mutterlauge wurde verdünnt und mit Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Die erste Fällung ist mehr oder weniger gefärbt, die späteren sind fast rein weiss. Das Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich, doch verschieden von dem zuerst isolirten (138°).

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether. Er wurde zuerst aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt; man kann jedoch einfacher Wasser dazu verwenden. Der Körper schmilzt dabei unter Wasser und wird mit immer neuen Portionen kochenden Wassers so lange ausgezogen, bis nichts mehr auskrystallisirt. Es bleibt schliesslich eine beträchtliche Menge Harz im Kolben zurück. Die erste Abkochung ist am unreinsten, die späteren Auszüge sind rein weiss; es sind kleine, platte Nädelchen vom Schmelzpunkt 106°.

Analysen.

Die Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmungen wurden im geschlossenen Bajonettrohr ausgeführt, weil die Substanz innig mit Kupferoxyd vermischt sein muss, um vollständig zu verbrennen. Die Jodbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode durchgeführt.

I. Körper vom Schmelzpunkt 138°.

0,1049 Grm. Subst. lieferten 0,0277 Grm. H_2O und 0,1289 Grm. CO_2.
Entsprechend 2,94 % H und 33,49 % C.

0,1479 Grm. Subst. lieferten 0,1383 Grm. AgJ, entspr. 50,53 % C.

Berechnet auf $C_6H_3J{<}^{CH_2 \cdot OH}_{OH}$.

2,80 % H 33,60 % C 50,80 % J.

II. Körper vom Schmelzpunkt 106°.

1. 0,1204 Grm. Subst. lieferten 0,0186 Grm. H_2O und 0,0998 Grm. CO_2.
Entsprechend 1,75 % H und 22,67 % C.

2. 0,1084 Grm. Subst. lieferten — [1]) 0,0907 Grm. CO_2.
Entsprechend 22,70 % C.

---

[1]) H-Bestimmung durch ein Versehen verunglückt.

1. 0,1309 Grm. Subst. lieferten 0,1622 Grm. AgJ, entspr. 66,96 % J.
2. 0,1138 Grm. Subst. lieferten 0,1422 Grm. AgJ, entspr. 67,53 % J.

Berechnet auf $C_6H_2J_2 <^{CH_2 . OH}_{OH}$: 1,60 % H; 22,35 % C; 67,55 % J.

Durch die Analyse ist das verschiedene Verhalten dieser Körper gegenüber Sodalösung hinreichend erklärt. Es ist ganz natürlich, dass das Monojodsaligenin schwächer saure Eigenschaften zeigt als das Dijodsaligenin und infolge dessen leichter als das letztere seine salzbildende Tendenz durch Verdünnung des alkalischen Lösungsmittels einbüsst. Dass dieselbe auch beim Dijodsaligenin ziemlich schwach ist, zeigt die Thatsache, dass das Alkali erst eine gewisse Concentration besitzen muss, um das Dijodsaligenin in Lösung zu erhalten. Beim Fällen aus alkalischer Lösung ist bereits alles ausgeschieden, wenn die Flüssigkeit noch deutliche alkalische Reaction gegen Lackmus zeigt.

Um die Löslichkeitsverhältnisse noch einmal zusammenzufassen, sei gesagt: Das Dijodsaligenin (106°) löst sich bereits in der Kälte in ganz verdünnter Sodalösung viel leichter als in Wasser. Bei dem Monojodsaligenin (138°) ist diese Löslichkeitsvermehrung in Wasser durch den Gehalt an Na_2CO_3 viel geringer. Aus demselben Grunde scheidet es sich auch aus concentrirter heisser Sodalösung beim Erkalten aus, und zwar als freie Verbindung, nicht als Na-Salz. In heissem Wasser ist das Monojodsaligenin viel leichter löslich als das Diderivat und scheidet sich beim Erkalten auch in grösserer Menge wieder aus.

Auffallend ist, dass durch den Eintritt von 1 Atom Jod in das Saligeninmolekül dessen Schmelzpunkt stärker in die Höhe gerückt wird als beim Eintritt von 2 Atomen Jod.

B. Jodirungsversuche unter anderen Bedingungen.

Obgleich bei dem vorigen Ansatz die auf das Monoderivat berechnete Jodmenge angewendet worden war, hatte sich der grösste Theil des gebildeten Monojodsaligenins mit noch unverbrauchtem Jod umgesetzt zu Dijodsaligenin, sodass der Process in der Hauptsache nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$2\,C_6H_4{<}^{CH_2 . OH}_{OH} + 4\,J_2 + 2\,HgO \longrightarrow 2\,C_6H_2J_2{<}^{CH_2 . OH}_{OH} + 2\,HgJ_2 + 2\,H_2O.$$

Es musste also ein grosser Theil Saligenin unverändert geblieben sein. Dass derselbe sich den Beobachtungen entzogen hat, wird durch die leichte Löslichkeit des Saligenins in Wasser, sowie durch seine Flüchtigkeit erklärlich. Die Mutterlaugen wurden zwar eingeengt, es konnte aber kein reines Produkt daraus isolirt werden. Möglicherweise ist dasselbe beim Process oder bei der Aufarbeitung verharzt und wäre dann in dem beim Auskochen der Fällung mit Wasser im Kolben verbliebenen Rückstand zu suchen.

Es handelte sich nun darum, die Reaction so zu leiten, dass Monoderivat in vorwiegender Menge entstand. Bei einigen weiteren Ansätzen bekam ich fast gar nichts davon. Unter Anderem versuchte ich, unter Anwendung von Eiskühlung zu operiren. Dieselbe hatte fast gar keinen Einfluss auf die Umsetzung. Jedenfalls kommt es darauf an, die Einwirkung des Jods zu verlangsamen, zu verzögern. Eine derartig verzögerte Einwirkung glaubte ich dadurch zu erreichen, dass ich das HgO ganz wegliess und erst gegen Ende die entstandene HJ-Säure nach und nach durch Zusatz kleiner Mengen Sodalösung abstumpfte. Ich operirte hierbei nicht in alkoholischer Lösung wie bisher, sondern in wässriger, unter Zusatz der erforderlichen Menge Jodkaliums zur Lösung des Jods. Es schied sich gegen Ende des Processes ein etwas verharztes Produkt aus, welches beim Zusatz von überschüssiger concentrirter Sodalösung sich nur zum Theil löste, also aus einem Gemisch von Di- und Monojodsaligenin bestand. Offenbar hat hierbei die Jodirung erst auf Zusatz des Alkalis stattgefunden, sonst hätte sich aus der tief dunkelbraunen Lösung, in die bereits alles Jod eingetragen war, das Jodirungsprodukt ausscheiden müssen.

Die weitere Aufarbeitung des auf Zusatz von concentrirter Sodalösung unlöslich Gebliebenen auf Monojodsaligenin gestaltete sich folgendermaassen. Concentrirte heisse Sodalösung wie früher zu verwenden, schien mir unrathsam, da dieselbe wohl eine geringe Verharzung zur Folge hat. Auch mit NaOH oder NH_3 statt mit Na_2CO_3 wurde zu operiren versucht, aber als unpraktisch verworfen, da dabei namhafte Mengen von Quecksilberverbindungen mit gelöst werden, die beim Fällen das Produkt verunreinigen. Es wurde demnach

als am zweckmässigsten erachtet, das etwas verharzte Produkt zur Extraction des eingeschlossenen Dijodsaligenins mit ziemlich concentrirter Sodalösung in der Kälte sorgfältig zu verreiben und dann den Rückstand mit kleinen Mengen kochenden Wassers auszuziehen. Diese Abkochungen werden, um darin herumschwimmendes Harz zurückzuhalten, heiss durch ein Faltenfilter gegossen, und dies wird so oft wiederholt, bis das im Kolben zurückbleibende Harz nur noch wenig Krystalle an das Wasser abgiebt. Der erste Auszug ist etwas gefärbt und verunreinigt, doch findet sich hier das Monoderivat am meisten angereichert. Die späteren Auszüge werden immer weisser und ärmer an Monoderivat; der letzte enthält reines Dijodsaligenin, welches durch Verreiben des Rohproduktes mit Sodalösung nicht vollständig extrahirt werden kann; versetzt man aber den Inhalt der Krystallisirschaalen vor dem Absaugen mit wenigen Tropfen concentrirten Na_2CO_3, so löst es sich sofort in Folge seiner fein-krystallinischen Beschaffenheit. Das abgesaugte Monojodsaligenin ist nun frei von Diderivat, aber noch nicht rein. Dies zeigt schon sein Aeusseres. Während es in reinem Zustand dreieckige, silberweisse Blättchen darstellt, tritt es hier in Form von derben Spiessen auf, die erst durch fortgesetztes Umkrystallisiren durch eine Reihe von Uebergangsstufen hindurch allmählich in Blättchen übergehen. Die Krystallform ist aber ausser durch gewisse Verunreinigungen noch bedingt durch die Concentration sowie durch die Alkalität oder Acidität der Mutterlauge.

Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren immer noch sehr mangelhaft, etwa 1 Grm. Mono- und 1—2 Grm. Dijodsaligenin aus $8^1/_2$ Grm. Saligenin (!).

C. Versuche über die Empfindlichkeit des Saligenins und seiner Jodderivate gegenüber Säuren und Alkalien.

1. Saligenin.

Wird von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme sofort, in der Kälte beim Stehen zersetzt. Verdünnte Sodalösung bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; in der Wärme aber, ebenso wie im concentrirten Zustande bereits in der Kälte, tritt eine leichte Verfärbung ein. Die Lösung bekommt

einen Stich ins Gelb-Braune. Natronlauge, verdünnt und concentrirt, warm und kalt, ruft ebenfalls diese Verfärbung hervor, besonders stark in der Wärme.

2. Monojodsaligenin.

Verdünnte Schwefelsäure bringt keine Veränderung hervor, selbst im kochenden Zustande nicht. Die gelösten Blättchen krystallisiren aber beim Abkühlen in Spiessen (vgl. S. 112). Kohlensaure oder kaustische Alkalien wirken nicht ein, rufen höchstens eine geringe Gelbfärbung hervor.

3. Dijodsaligenin.

Verdünnte Schwefelsäure zeigt selbst beim Kochen keine Einwirkung. Kohlensaure und kaustische Alkalien rufen nur beim Kochen eine ganz geringe Gelbfärbung hervor.

Wie diese Versuche zeigen, ist also durch den Eintritt der Jodatome die Empfindlichkeit des Saligenins ganz bedeutend herabgemindert worden.

D. Farbenreactionen.

Da das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Eisenchloridlösung bei vielen Phenolabkömmlingen zur Charakterisirung dient, so habe ich diese Reactionen am Saligenin und seinen Jodderivaten ausgeführt und im Folgenden zusammengestellt.

1. conc. H_2SO_4.

Substanz	Im trocknen Zustande übergossen	In alkoholischer Lösung
Saligenin . . .	Intensive Rothfärbung	Hellrother Niederschlag
Monojodsaligenin	Braun- bis Schwarzfärbung	Rothbrauner Niederschlag
Dijodsaligenin .	„ „ „	Rothbrauner Niederschlag

2. Eisenchloridlösungen.

Saligenin	Intensive (Indigo)-Blaufärbung	Intensive Blaufärbung
Monojodsaligenin	Ganz schwache Blaufärbung	Intens. Blaufärbung mit einem Stich ins Grüne
Dijodsaligenin	noch schwächere „	Intens. Blaufärbung mit einem stärkeren Stich ins Grüne

II. Jodirung des Salicylaldehyds.

Mit Rücksicht auf die nahe genetische Beziehung, in welcher der Salicylaldehyd zum Saligenin einerseits und zur Salicylsäure andererseits steht, schien es mir von Interesse, die entsprechenden Derivate dieser Substanz kennen zu lernen. Die Jodirung wurde wie beim Saligenin nach der Weselsky'schen Methode unternommen.

A. Hauptversuch.

Es wurden 20 Grm. Salicylaldehyd gelöst in $^3/_4$ Lit. 96procent. Alkohols. Dazu wurde die aufs Monojodderivat berechnete Jodmenge (42 Grm.) in kleinen Portionen zugegeben und damit abwechselnd Quecksilberoxyd, welches immer nach dem Eintragen sorgfältig mit einem Glasstab zerstossen wurde, damit es besser wirken konnte. Das Rührwerk ging 1 Tag lang. Der Geruch nach Salicylaldehyd verschwand nicht. Das Jodirungsprodukt war in der angewandten Menge Alkohol nur zum Theil löslich; ein Theil fiel schon während des Versuchs neben krystallinischem HgJ_2 in gelben Flocken aus. Als der Process, der sich nach der Gleichung:

$$2C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases} + 2J_2 + HgO \longrightarrow 2C_6H_3J\begin{cases}CHO\\OH\end{cases} + HgJ_2 + H_2O$$

vollziehen sollte, zu Ende war, saugte ich das Ungelöste ab und wusch mit Alkohol sehr sorgfältig nach, bis der Rückstand frei von unumgesetztem Salicylaldehyd war. Dieser befindet sich dann in der alkoholischen Lösung, die von dem ausgefallenen und abgesaugten Produkt getrennt weiter behandelt wurde.

1. Aufarbeitung des salicylaldehydfreien Reactionsschlammes.

Derselbe wurde zur Trennung von der Hauptmenge der Quecksilberverbindungen mit heissem Alkohol extrahirt, ein Verfahren, das keineswegs sehr praktisch ist, da sich im Alkohol ausser der organischen Substanz beträchtliche Mengen von Quecksilberverbindungen mit lösen. Dieselben blieben also auch hier nach dem Abdestilliren des Alkohols der organischen

Substanz beigemengt. Verleitet durch einen Vorversuch, bei dem ich schöne Krystalle der Natriumverbindung bekam, glaubte ich die weitere Reinigung durch Auskochen mit Sodalösung bewirken zu können. Ich musste mich bald überzeugen, dass dieser Weg nicht zum Ziele führte. Die beim Abkühlen der alkalischen Lösung sich abscheidenden gelben Blättchen des Na-Salzes sehen zwar sehr schön aus, liessen sich aber nicht reinigen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sich, dass das Salz sich mit Wasser dissociirte, so dass man die Lösung sehr stark alkalisch machen muss, um das Ausscheiden von Flocken der freien Verbindung zu vermeiden. Dann verliert man aber einen grossen Theil, der sich aus der stark alkalischen Lösung nur durch Ansäuern gewinnen lässt. Wegen dieser Unbequemlichkeiten löste ich Alles in Na_2CO_3, bis auf einen gelblichen Rückstand, der wohl eine Quecksilberverbindung darstellt, und fällte dann mit Salzsäure — ein Theil fällt bereits beim Sättigen mit CO_2 — die freie Verbindung aus. Diese Fällungen sehen übrigens ziemlich verharzt aus. Sie wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Der Körper geht bei ziemlich starkem Dampf über, scheidet sich dabei theilweise schon im Kühler aus und stellt eine Masse von grauweissen, weichen, verfilzten Nädelchen dar.

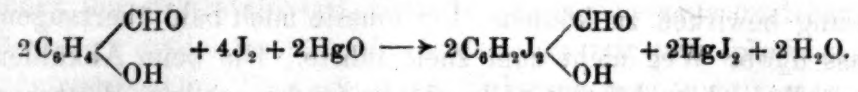
Dieselben wurden zur Reinigung in Ligroïnlösung $^1/_2$ Stunde lang am Walther'schen Kühler mit frisch ausgeglühter Thierkohle gekocht. Beim Abkühlen schieden sich schöne grünlichweisse Nädelchen aus, welche durch weiteres Kochen mit Thierkohle immer weisser wurden und schliesslich einen Schmelzpunkt von 108° zeigten. Bei 190° bräunen sie sich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1.	0,1543	Grm.	Subst.	lieferten [1])	——	Grm.	H_2O	entspr.	——	% H
	„	„	„	„	0,1282	„	CO_2	„	22,74	„ C
2.	0,1000	„	„	„	0,0111	„	H_2O	„	1,20	„ H
	„	„	„	„	0,0836	„	CO_2	„	22,80	„ C
3.	0,2233	„	„	„	0,2815	„	AgJ	„	68,13	„ J

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix}$: 1,07 % H; 22,45 % C; 67,90 % J.

[1]) H-Bestimmung verunglückt.

Wir haben also hier das Dijodderivat vor uns. Es ist also, wie beim Saligenin, ein grosser Theil des Processes nach folgender Gleichung verlaufen:



Die beträchtliche Quantität Salicylaldehyd, die in Folge dessen unumgesetzt bleiben musste, fand sich auch thatsächlich bei der Verarbeitung der alkoholischen Lösung vor.

2. Aufarbeitung der alkoholischen Lösung.

Aus derselben wurde der Alkohol abdestillirt, bis Salicylaldehyd mit anfing überzugehen. Hierbei blieb im Kolben ein Oel zurück, welches beträchtliche Mengen Salicylaldehyd enthielt, ferner die im Alkohol gelöst gewesenen Hg-Verbindungen. Zur Trennung von diesen wurde es durch ein Saugfilter gegossen und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht bei ganz schwachem Dampf zunächst der Salicylaldehyd über. Wenn dieser noch nicht ganz heraus ist, beginnt ein Jodprodukt überzugehen, welches sich im Kühler und in der Vorlage in fester Form ausscheidet und roh einen Schmelzpunkt von ca. 60° besitzt. Bei stärkerem Dampf gesellt sich dann ein zweites Produkt bei, welches zuletzt allein und ziemlich rein übergeht und einen Schmelzpunkt von ca. 106,5° zeigt, also das bereits isolirte Dijodderivat darstellt. Im Destillirkolben blieb nur eine äusserst geringe Menge von Harz zurück.

Das niedrig schmelzende Produkt, das seinem ganzen Verhalten nach als ein Monojodderivat anzusprechen war, löst sich sehr leicht in allen möglichen organischen Lösungsmitteln, eine Eigenschaft, die seine Reinigung ganz bedeutend erschwert. Vom beigemengten Dijodderivat versuchte ich es zuerst durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser zu trennen, ferner durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Krystalle blieben aber schmierig, auch nachdem die Lösung vorher lange mit Thierkohle gekocht worden war und dann eine Nacht im Eisschrank gestanden hatte. Am schwersten löste sich das Produkt in Petroläther, bedeutend leichter in Ligroïn. Die Masse wird zweckmässig

am Walther'schen Kühler mit kochendem Ligroïn in kleinen Portionen ausgezogen. Das Monoderivat ist in dem ersten Auszug angereichert und bleibt beim Abkühlen in den Mutterlaugen, während Diderivat auskrystallisirt. Die späteren Auszüge enthalten fast nur Diderivat. Statt mit heissem kann man das Gemisch auch mit kaltem Ligroïn ausziehen, was vielleicht noch zweckmässiger ist, da dann weniger Diderivat mit in Lösung geht. Jedenfalls wird man durch fortgesetzte Behandlung der Mutterlaugen auf die angegebene Weise die endliche Reindarstellung bewerkstelligen können. Petroläther ist dann zum Umkrystallisiren der bereits isolirten Substanz gut zu verwenden. Ein völlig reines Produkt habe ich nicht erhalten können, da mir durch die fortgesetzten Operationen das Material zu sehr zusammengeschmolzen war. Die Analyse von einer Probe, die mir die verhältnissmässig reinste zu sein schien (Schmelzp. 52°—55°), ergab ca. 1% C zu wenig, was auf einen Gehalt an Diderivat hinweist.

B. Jodirungsversuche unter modificirten Bedingungen.

Bei den Versuchen, die Reaction so zu leiten, dass Monoderivat in vorwiegender Menge gebildet würde, hielt ich mich zunächst an die beim Saligenin gesammelten Erfahrungen. Es zeigte sich nun, dass, wenn man das HgO bei der Jodirung weglässt, die Reaction sehr bald zum Stillstand kommt. Das Jod wirkt überhaupt nicht weiter ein und kann neben unverändertem Salicylaldehyd durch Wasserzusatz ausgeschieden werden. Bringt man jetzt auch noch so allmählich HgO hinzu, so verläuft — in Folge der beträchtlichen Concentration des gelösten Jods — die Reaction wieder zu stürmisch. Bei der gerade umgekehrten Versuchsanordnung, wobei ich das gelöste Jod langsam zu der Reactionsflüssigkeit, in der sich immer überschüssiges, fein zertheiltes HgO befand, hinzutropfen liess, bekam ich wenigstens eine etwas bessere Ausbeute, jedoch kaum mehr als 10% der Theorie.

Bei dem Versuch, mit ganz schwachem Wasserdampf eine Trennung der beiden Derivate zu erreichen, zeigte sich, dass bereits mit dem nicht umgesetzten Salicylaldehyd zusammen eine beträchtliche Menge Dijodverbindung übergeht. An eine Trennung auf diesem Wege war also nicht zu denken.

Um die Löslichkeitsverhältnisse noch einmal zusammenzufassen, sei gesagt: Der Monojodsalicylaldehyd ist sehr leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, in Pyridin, Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Ligroïn, schwerer in Petroläther. Der Dijodsalicylaldehyd ist sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Aceton bereits in der Kälte, schwerer löslich und gut krystallisirbar aus Aethyl-, Methylalkohol und Ligroïn.

In kohlensauren Alkalien lösen sich beide Verbindungen bereits in der Kälte. Durch die Gegenwart der CHO-Gruppe hat das Phenolhydroxyl also stärker saure Eigenschaften erlangt als im Saligenin.

Eine ähnliche Abnormität bezüglich der Schmelzpunkte wie bei den Saligeninderivaten ist hier nicht zu constatiren.

C. Condensationsprodukte des Dijodsalicylaldehyds mit Basen.

Da dieselben zur Charakterisirung dienen, so habe ich eine Anzahl davon hergestellt, die ich im Folgendem beschreibe.

1. Condensation mit Phenylhydrazin.

Die Componenten (1 Grm. Dijodsalicylaldehyd mit 0,3 Grm. [etwas überschüssigem] Phenylhydrazin) wurden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und eine Zeit lang im Kochen erhalten. Beim Abkühlen bekam ich schöne derbe, gelbe Nadeln, welche abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen wurden. Aus den Mutterlaugen liess sich kein reines Produkt gewinnen. Die Krystalle wurden aus Eisessig (auch verdünnte Essigsäure ist anzuwenden) umkrystallisirt und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 167,5°. Hat man zur Krystallisation reinen Eisessig (ohne Wasserzusatz) benützt, so kann man aus den Mutterlaugen durch Wasserzusatz ein genügend reines Produkt abscheiden, welches umkrystallisirt denselben Schmelzpunkt zeigt. Eine isomere Modification, wie sie vom Salicylaldehydphenylhydrazon[1]) bekannt ist, wäre also hierbei nicht aufgetreten.

---

[1]) Die zweite Modification des Salicylaldehydphenylhydrazons ist von H. Biltz zuerst beschrieben worden. Ber. 27, 2288. Sie entsteht

Eine N-Bestimmung, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

0,1437 Grm. Substanz lieferten 7,5 Ccm. N [750,5 Mm., 15° C.] entspr. 6,06% N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\left\langle\begin{array}{l}OH\\ CH\\ \|\\ N-NHC_6H_5\end{array}\right.$: 6,04 % N.

Das Dijodsalicylaldehydphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Umkrystallisiren lässt es sich am besten aus Eisessig oder Benzol; bei den anderen Lösungsmitteln fällt es äusserst träge aus. Aus Aether erhielt ich beim langsamen Verdunsten schöne grosse Krystalle.

Der Versuch, eine Scheidung des oben erwähnten untrennbaren Gemischs von Mono- und Dijodsalicylaldehyd durch Ueberführung dieser Substanzen in die entsprechenden Hydrazone zu bewerkstelligen, scheiterte an der Verharzung der Eisessiglösungen beim Eindampfen.

2. Condensation mit Hydrazin (als Sulfat angewendet).

Eine wässrige Lösung von Hydrazinsulfat wird in der Siedehitze zu einer schwach alkalischen wässrigen Lösung des Dijodsalicylaldehyds gegeben (etwas mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. Aldehyd). Es scheidet sich beim Zusammengiessen eine gelbe, flockige Masse ab, die sich bei genügend überschüssigem Hydrazinsulfat scharf von der darüber stehenden Flüssigkeit sondert. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol (auch Pyridin ist zu verwenden) umkrystallisirt. In anderen Solventien wie Alkohol, Aether, Eisessig, Wasser ist es schwer löslich bis unlöslich. Alkalien lösen es nur bei starker Concentration. Bei ca. 200° verkohlt es, ohne zu schmelzen.

Eine N-Bestimmung, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

---

in geringer Ausbeute beim Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung.

0,0657 Grm. Substanz lieferten 2,3 Ccm. N [768 Mm., 15,7°]; entsprechend 3,77 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{cases}OH & OH\\ CH & CH\\ \| & \|\\ N & N\end{cases}J_2H_2C_6$: 3,77 % N.

Es sind also, wie erwartet, bei beiden Amidogruppen des Hydrazins die H-Atome durch Aldehydreste (Dijodoxybenzylidenreste) ersetzt worden. Die früher von Curtius[1]) theoretisch möglich gehaltene Formel: $RCH\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases}HCR$[2]) für diese Körperclasse ist jetzt von diesem Forscher auf Grund seiner eigenen Arbeiten fallen gelassen.

3. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Die Componenten (3 Grm. Dijodsalicylaldehyd und 0,6 Grm. [etwas überschüssiges] salzsaures Hydroxylamin) lieferten beim Zusammengiessen der heissen wässrig-alkoholischen Lösungen einen weissen Krystallbrei, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus den Mutterlaugen kann das Gelöste durch Wasser gefällt werden. Man bekommt dann nach dem Umkrystallisiren dieselben weissen, verfilzten Nädelchen, die auch unter dem Mikroskop keine Unterschiede von dem zuerst isolirten aufwiesen. Eine zweite Modification des Oxims wäre demnach nicht aufgetreten, wie ja auch vom Salicylaldehyd selbst nur ein Oxim bis jetzt bekannt ist.[3])

Die Substanz verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 200°.

2 N-Bestimmungen, die im offenen Bajonettrohr ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

---

[1]) Th. Curtius u. L. Pflug, Darstellung von secundären, asymmetrischen Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Hydrazinhydrat. Dies. Journ. [2] 44, 535.

[2]) Th. Curtius und K. Thun, das. S. 161; Th. Curtius und F. Rauterberg, das. S. 192; Th. Curtius, das. 39, 107.

[3]) Hantzsch, Ber. 24, 31.

1. 0,1210 Grm. Substanz lieferten 3,4 Ccm. N [767 Mm., 18°]; entsprechend 3,31 % N.

2. 0,1912 Grm. Substanz lieferten 5,25 Ccmm. N [767 Mm., 16°]; entsprechend 3,23 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{cases}OH\\CH\\\|\\NOH\end{cases}$: 3,58 % N.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Ferner löst sie sich in Natronlauge schon in der Kälte und fällt mit HCl wieder aus. Mit heisser concentrirter Salzsäure scheint eine Spaltung in die Componenten stattzufinden.

4. Condensation mit Anilin und mit p-Toluidin.

Beim Zusammengiessen der Componenten in heisser alkoholischer Lösung schieden sich die Körper fast analysenrein aus. Auch die Mutterlaugen liefern beim Einengen ein reines Produkt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man prachtvolle, zarte, roth- oder orangegefärbte, seideglänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ist merkwürdiger Weise bei beiden Körpern derselbe, nämlich genau 147,5°. Ein Gemisch der beiden Körper schmolz dagegen bei ca. 125°. Beide Körper sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in Benzol, schwerer in Ligroïn. Von jedem der beiden Körper wurde eine N-Bestimmung ausgeführt (nach der Methode im offenen Bajonettrohr); dieselben ergaben folgende Zahlen:

0,0929 Grm. Substanz lieferten 2,65 Ccm. N [765 Mm.; 15,3°]; entsprechend 3,04 % N.

Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{cases}OH\\CH\\\|\\NC_6H_5\end{cases}$: 3,10 % N.

0,1186 Grm. Substanz lieferten 2,85 Ccm. N [766 Mm., 15°]; entsprechend 2,64 % N.

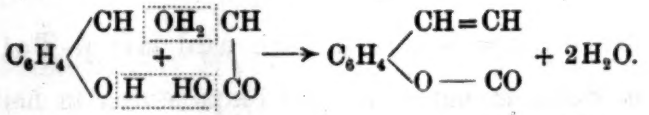
Berechnet auf $C_6H_2J_2\begin{cases}OH\\CH\\\|\\N.C_6H_4.CH_3\end{cases}$: 3,01 % N.

Die Körper wären demnach als Anhydrodijodsalicylaldehyd-anilin (bezw. -p-toluidin) zu bezeichnen oder auch als Dijod-o-oxybenzyliden-anilin (bezw. -p-toluidin).

In Natronlauge lösen sich die Körper sehr träge, erst beim Kochen vollständig. Aus der alkalischen Lösung fällt mit Essigsäure ein röthlich gelbes Produkt, welches unzersetzt zu sein scheint. Mit HCl findet dagegen Spaltung in die Componenten statt.

D. Synthese der jodirten Cumarine nach Perkin.

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich bekanntlich das Cumarin synthetisch aus Salicylaldehyd, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid gewinnen:

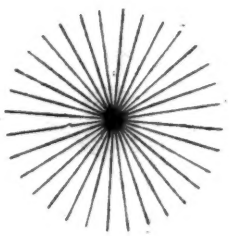


Die entstehende Cumarsäure $C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\OH\quad COOH\end{cases}$ (o-Oxy-zimmtsäure) geht bei den Reactionsbedingungen sofort in ihr inneres Anhydrid (das Cumarin) über. Bei den folgenden Versuchen ist bezüglich der Mengenverhältnisse der angewandten Materialien ein Versehen untergelaufen, welches aber kaum störend gewirkt haben kann, wie man aus der verhältnissmässig leidlichen Ausbeute ersieht.

1. Darstellung des Dijodcumarins.

1,9 Grm. Dijodsalicylaldehyd, 3,7 Grm. vollständig trocknes, wasserfreies Natriumacetat und 11 Grm. Essigsäureanhydrid wurden, nachdem sie sorgfältig vermischt, in einem Kolben, der mit Luftkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehen war, vermittelst Oelbad 6 Stunden lang auf ca. 180° erhitzt (Thermometer im Oel). Der Kolbeninhalt wurde nun mit heissem Wasser in einen 1 Lit.-Rundkolben gespült und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um überschüssige Essigsäure und etwa unumgesetzten Dijodsalicylaldehyd zu verjagen. Im Kolben war ein schmutzig brauner Rückstand hinterblieben, der von der Flüssigkeit, die nur essigsaures Natron enthielt, abfiltrirt und sodann mit viel Alkohol ausge-

kocht wurde. Der dunkelbraune alkoholische Extrakt wurde zur Reinigung lange Zeit am Walther'schen Kühler mit Thierkohle gekocht und schied dann beim Erkalten schöne weisse, krystallinische Flocken ab, die unter dem Mikroskop als aus kleinen Nädelchen bestehend sich erwiesen, die zu sternförmigen, wunderbar regelmässig gebauten Aggregaten zusammengeordnet waren. (Siehe die nebenstehende Skizze.) Aus den Mutterlaugen liess sich durch Einengen eine weitere Portion gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in Alkohol. In Alkalien löst er sich nur beim längeren Kochen und wird durch Säuren wieder ausgeschieden.



Aus Mangel an Material konnte ich nur eine Analyse ausführen; doch lassen mich die Eigenschaften dieser Substanz nicht im Zweifel darüber, dass ich das gesuchte Dijodcumarin vor mir habe.

0,0690 Grm. Substanz lieferten 0,0682 Grm. CO_2; entspr. 27,00 % C. H-Bestimmung verunglückt.

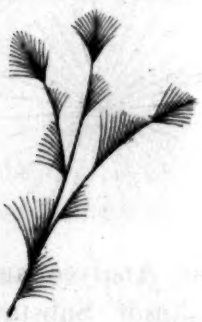
Berechnet auf $C_6H_2J_2\left\langle\begin{array}{l} CH = CH \\ \quad\quad\;\; | \\ O \text{——} CO \end{array}\right.$: 27,12 % C.

2. Darstellung des Monojodcumarins.

Als Ausgangsmaterial diente mir das rückständige Gemisch von Monojodsalicyldehyd, welches, wie erinnerlich, allen Trennungsversuchen so erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Es wurden davon 2,3 Grm. mit 2 Grm. trocknem Natriumacetat und 5 Grm. Essigsäureanhydrid wie beim vorigen Versuch unter Ausschluss von Feuchtigkeit 1 Tag lang auf 190° erhitzt, dann in einen geräumigen Kolben gespült und hierin der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Es gingen bei starkem Dampf geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Produktes über, während im Kolben — ähnlich wie beim vorigen Versuch — ein brauner Klumpen zurückblieb. Während des Abkühlens schied sich aus der Flüssigkeit im Kolben eine Wolke von weissen Krystallflocken ab, die, wie der Schmelzpunkt (ca. 155°) zeigte, identisch waren

mit dem übergegangenen Produkt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, worin es schwer löslich, blieb der Schmelzpunkt noch ziemlich unregelmässig. Aus Aether krystallisirt es in originellen baumartig verzweigten Gebilden (was unter dem Mikroskop besonders deutlich zu sehen ist [siehe die nebenstehende Skizze]) vom Schmelzp. $163^3/_4{}^0$—$165^1/_4{}^0$, also immer noch nicht ganz rein.

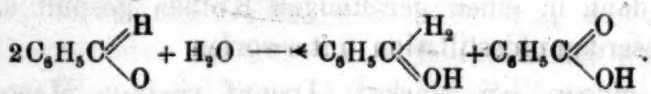


Aus dem erwähnten braunen Klumpen liess sich durch Extrahiren mit Alkohol und Kochen mit Thierkohle eine weitere Portion desselben Körpers gewinnen, doch war das Material zu einer Analyse leider nicht ausreichend.

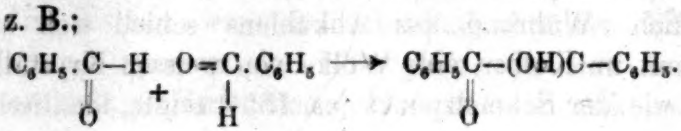
Die Substanz ist mit allergrösster Wahrscheinlichkeit als ein Monojodcumarin anzusprechen. Ihre Eigenschaften stehen ungefähr in der Mitte zwischen denen des Cumarins und des bereits isolirten Dijodcumarins. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether. In concentrirter und verdünnter Sodalösung und Natronlauge ist sie auch beim längeren Stehen und Schütteln unlöslich. Nur beim längeren Kochen löst sie sich in Natronlauge und lässt sich durch Säuren wieder ausfällen.

Anhang zum Salicylaldehyd.

Eine vielen aromatischen Aldehyden eigenthümliche Reaction ist die Spaltung in den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure, die sie unter dem Einflusse von concentrirter Kalilauge erleiden, z. B.:



Eine zweite sehr bekannte Reaction ist die sogenannte Benzoïncondensation, die beim Kochen mit KCN stattfindet, z. B.;



Wie sich der Salicylaldehyd bei der gleichen Behandlungsweise verhält, darüber sind wohl Versuche angestellt worden[1]), doch ist nichts Positives darüber an die Oeffentlichkeit gedrungen. Ich habe, um diese Lücke auszufüllen, die diesbezüglichen Versuche aufgenommen und theile hier, da dieselben nur in entfernterem Zusammenhang mit dem eigentlichen Thema stehen, nur ganz kurz die Resultate mit.

Was die Spaltung anlangt, so habe ich dieselbe unter den verschiedensten Bedingungen versucht (auch unter Anwendung von Druck und höherer Temperatur), und es zeigte sich dabei, dass der Salicylaldehyd und seine Jodderivate dieser Reaction durchaus unzugänglich sind.

Bei der versuchten Benzoïncondensation, die ich unter den genau vorschriftsmässigen Bedingungen (s. Gattermann: Praxis) ausführte, reagirte nur die durch den stärker sauren Salicylaldehyd aus dem KCN in Freiheit gesetzte Blausäure mit dem nicht umgesetzten Aldehyd unter Bildung eines Körpers $C_{22}H_{16}N_2O_3$ (Schmelzp. 165,5°), den Reinecke und Beilstein[2]) im Jahre 1865 unter dem Namen Hydrocyansalid beschrieben haben. Als ich diesen Verlauf des Processes dadurch zu umgehen suchte, dass ich statt des freien Aldehyds dessen Kaliumsalz anwandte, trat nach langem Kochen totale Verharzung ein.

Der Grund für das Ausbleiben der Spaltung wie der Benzoïncondensation dürfte wohl in beiden Fällen derselbe sein: er liegt in der Gegenwart der Phenolhydroxylgruppe, vermöge deren ein sehr beständiges, wenig reactionsfähiges Alkalisalz sich bildet.

III. Jodirung des p-Oxybenzaldehyds.

Die Jodsubstitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds sind, wie ich nachträglich erfuhr, bereits dargestellt und beschrieben

---

[1]) Arnold Possel, Ann. Chem. **151**, 25; Richard Meyer, Ber. **14**, 2394; Zincke, Ann. Chem. **216**, 316 Anm.; Emil Fischer, Ann. Chem. **211**, 214.

[2]) Reinecke u. Beilstein, Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde. Ann. Chem. **136**, 169.

worden. Die erste Mittheilung darüber bringt Hertzfeld[1]), welcher ausser einigen anderen Derivaten den Dibrom- und Dijod-p-oxybenzaldehyd darstellte, aber diese Körper trotz Analyse als Monosubstitutionsprodukte ansah. Das Jodderivat gewann er durch Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Jod in wässrig-alkoholischer Lösung. Paal[2]) berichtigte diesen Irrthum, verbesserte die mangelhafte Ausbeute bei dieser Methode durch Zusatz von HJO_3 und gewann aus den Mutterlaugen von der Darstellung nach Hertzfeld's Methode den Monojod-p-oxybenzaldehyd, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute und mangelhafter Reinheit.

A. Darstellung des Dijod-p-oxybenzaldehyds.

Ich will im Folgenden nur kurz über die bei der Darstellung nach Weselsky's Verfahren erhaltenen Resultate berichten.

Zu einer Lösung von p-Oxybenzaldehyd in 70procent. Alkohol, in welcher immer etwas fein zertheiltes HgO vorräthig war, wurde die aufs Monoderivat berechnete Jodmenge in fester Form in ganz kleinen Portionen allmählich eingetragen. Es fiel auch hier neben HgJ_2 ein organischer Körper in gelblichen, krystallinischen Flocken aus, der laut Analyse das Dijodderivat war. Die abgesaugte Lösung enthielt neben wenig Dijodderivat nur nicht umgesetzten p-Oxybenzaldehyd. Derselbe wurde sehr sorgfältig durch fractionirtes Auskochen mit Wasser und wiederholte Krystallisation, sowie auch durch fractionirtes Ausfällen aus alkalischer Lösung auf einen Gehalt an Monoderivat untersucht, aber vergeblich. Ich konnte nicht eine Spur davon isoliren. Nach den Resultaten der Untersuchungen von Hertzfeld und Paal konnte mich diese schlechte Ausbeute an Monoderivat auch gar nicht wunder nehmen. Geht doch die Einwirkung des Jods selbst unter den für eine intensive Jodirung denkbar ungünstigsten Bedingungen — nämlich ohne Zusatz irgend eines die entstehende

[1]) Herm. Hertzfeld, Ueber Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds. Ber. 10, 2196.

[2]) C. Paal, Zur Kenntniss des p-Oxybenzaldehyds. Ber. 28, 2407.

HJ-Säure bindenden und damit die Reaction beschleunigenden Agens — von Anfang an über die Bildung des Monojodderivats hinaus und strebt sofort zur Bildung des Diderivats.

Die Trennung dieses Körpers vom Hg-Schlamm bewirkte ich durch Verreiben mit kalter verdünnter Natronlauge (in concentrirter Natronlauge ist der Körper schwer löslich, ganz im Gegensatz zum freien Oxybenzaldehyd, der sich nur in concentrirter Lauge löst), Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit und Fällen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure. Der Ueberschuss an Salzsäure hat den Zweck, die fein vertheilten Hg-Verbindungen, die nach dem Fällen dem Produkt noch beigemengt sind, zu lösen. Es wird nun abgesaugt, gut mit HCl haltigem Wasser ausgewaschen und diese Behandlung ca. 2—3 Mal wiederholt, wobei aber die alkalische Flüssigkeit nicht lange stehen darf, da sie sich sonst stark bräunt. Der Körper ist dann rein weiss und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

B. Condensationsprodukte des Dijod-p-oxybenzaldehyds mit Basen.

Mit folgenden Basen habe ich Condensationsversuche ausgeführt: 1. Hydroxylamin, 2. Phenylhydrazin, 3. Anilin und p-Toluidin, 4. o- und p-Nitroanilin. Da die Körper Nr. 1—3, wie ich später erfuhr, ebenfalls bereits dargestellt und beschrieben sind[1]), so kann ich mich bei denselben kurz fassen. Sie schmelzen zum Theil erheblich tiefer als der Aldehyd (Schmelzp. über 190° unter Zersetzung) im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Dijodsalicylaldehyds. Die Darstellung dieser Condensationsprodukte ist durch den Umstand einigermaassen erschwert, dass ihre Löslichkeit entweder grösser ist als die des Aldehyds, oder nur wenig von der des Aldehyds differirt, wogegen sich die entsprechenden Dijodsalicylaldehydderivate meist schon beim Zusammengiessen der heissen concentrirten Lösungen krystallinisch abschieden.

---

[1]) C. Paal und L. Mohr, Ueber einige Derivate des m-Dijod-p-oxybenzaldehyds. Ber. 29, 2302; K. Auwers u. J. Reis, Ueber einige neue Derivate des p-Oxybenzaldehyds, des p-Cyanphenols und der p-Oxybenzoësäure. Daselbst S. 2355.

1. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Beim Kochen von Dijod-p-oxybenzaldehyd mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin resultirt das Oxim, welches aus Alkohol umkrystallisirt gegen 210° unter Zersetzung schmilzt.

2. Condensation mit Phenylhydrazin.

Die Componenten vereinigen sich beim Kochen in Eisessiglösung zu dem Hydrazon, welches aus dem Eisessig umkrystallisirt kleine, gelbe Nadeln darstellt vom Schmelzp. 159°.

3. Condensation mit Anilin und p-Toluidin.

Die Körper wurden durch Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Es sind unansehnliche gelbe bis röthliche Pulver, die erst nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol jene prachtvollen Färbungen annehmen, wie sie in einer der citirten Abhandlungen beschrieben sind. Die auffallenden farbigen Eigenschaften dieser Körper sind jedenfalls nur durch die Krystallstructur bedingt. Beim Zerreiben der derben Krystalle resultirt ein unansehnliches röthlich-gelbes Pulver. Ebenso verlieren die Körper beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ihre Farbe. Die Schmelzpunkte fand ich zu 166° beim Anilin- und zu 190° beim p-Toluidinkörper. Beide Körper sind leicht löslich in Pyridin, weniger leicht in Alkohol (das Toluidincondensationsprodukt löst sich nur sehr träge), Benzol, noch schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Durch Wasserzusatz werden sie aus Pyridin- oder Alkohollösung nur in schlechter Form ausgeschieden. Die Fällungen des Anilinkörpers aus Alkohollösung zeigen je nach den Versuchsbedingungen ein ganz und gar wechselndes Aeussere. Sie nehmen alle Farbennuancen zwischen weiss und schwarz an, sind bald voluminös-flockig, bald kleinkrystallinisch-körnig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man immer wieder die violetten Blättchen zurück, von denen man ausgegangen ist. Beim Uebergiessen mit concentrirter Natronlauge färben sie sich gelb, in verdünnter lösen sie sich leicht beim Erwärmen auf zu einer hellgelben Flüssigkeit. Diese liefert

beim allmählichen Versetzen mit Essigsäure eine röthliche, flockige Fällung, die, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als unzersetztes Dijod-p-oxybenzaldehydanilin erweist.

Die alkalische Lösung liefert ferner beim Ausfällen mit viel HCl ein weisses Produkt, beim vorsichtigen Ausfällen mit möglichst geringem Ueberschuss ein hell gefärbtes Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als reiner Dijod-p-oxybenzaldehyd erwies. Es hat also hierbei eine Spaltung in die Componenten stattgefunden, was beim Ausfällen mit Essigsäure nicht der Fall war. Es ist wohl anzunehmen, dass das Toluidinderivat, wie überhaupt alle diese Körper, sich hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit genau ebenso verhalten. Beim Uebergiessen mit concentrirter HCl werden die violetten Blättchen roth, dann beim Kochen gelb, wobei offenbar eine Zersetzung statt hat.

4. Condensation mit o- und p-Nitroanilin.

Ich unternahm diese Versuche mit Rücksicht auf die eigenthümliche auffallende Farbe, welche die Condensationsprodukte mit Anilin und mit p-Toluidin aufwiesen, indem ich glaubte, dass durch den Eintritt der chromophoren NO_2-Gruppe der Farbenton vertieft oder in irgend welcher Weise modificirt würde.

Dijod-p-oxybenzaldehyd wurde mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss der betreffenden Base (beim o-Nitroanilin 2 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd) in alkoholischer Lösung lange Zeit gekocht.

Beim Versuch mit o-Nitroanilin wurden beide Componenten in unveränderten Mengen wieder gewonnen. Eine Condensation war überhaupt nicht eingetreten. Die saure NO_2-Gruppe hat also — vermöge einer Art intramolekularer Salzbildung — so stark hemmend auf die Reacktionsfähigkeit der benachbarten NH_2-Gruppe gewirkt, dass diese ihre specifischen Eigenschaften nach aussen gar nicht bethätigen konnte.

Dagegen lieferte das p-Nitroanilin beim starken Eindampfen der alkoholischen Lösung ein Condensationsprodukt in Gestalt eines zinnoberrothen, feinkörnigen Pulvers, welches sehr schwer von dem beigemengten überschüssigen Amin zu befreien war. Auch durch Extraction mit kaltem und heissem Benzol, welches

mir hierfür am geeignetsten schien, konnte ich noch kein absolut reines Material bekommen. Da durch die vielen Reinigungsoperationen die Substanz zu sehr zusammengeschmolzen war, so kann ich keine analytischen Belege geben, doch ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die Zusammensetzung die analoge ist, wie bei den vorigen Condensationsprodukten. Demnach hätten wird ein Anhydro-dijod-p-oxybenzaldehyd-p-Nitroanilin vor uns. Die rothe Farbe des Körpers ist hier sehr wenig in die Augen stechend im Vergleich zu den prächtigen Farben der vorhin beschriebenen Produkte. Sie ist der Substanz eigenthümlich, nicht der Krystallform, denn beim Zerreiben zu feinem Pulver ändert sie sich nicht.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 210°, löst sich in Benzol, leichter in Methyl- und Aethylalkohol. Es war übrigens auch hier ein grosser Theil Aldehyd unumgesetzt geblieben, trotz des bedeutenden Ueberschusses an Amin.

Anhang zum p-Oxybenzaldehyd.

Der p-Oxybenzaldehyd gleicht in vielen Stücken dem o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd); doch wird offenbar der gegenseitige Einfluss der CHO- und der OH-Gruppe hier wegen ihrer grösseren Entfernung im Molekül nicht so zur Geltung kommen, wie beim Salicylaldehyd. Es war daher nicht ausgeschlossen, dass der p-Oxybenzaldehyd auch denjenigen Reactionen, wenn schon etwas schwer, zugänglich sei, die beim Salicylaldehyd wegen der starken gegenseitigen Beeinflussung der orthoständigen Gruppen versagen, nämlich der Spaltung und der Benzoïncondensation.

1. Spaltung.

Es wurden sowohl mit wässriger, wie mit alkoholischer Kalilauge Versuche angestellt und zwar in folgender Weise: Der p-Oxybenzaldehyd wurde mit starker wässriger Kalilauge lange gekocht, dann mit HCl angesäuert und der entstandene stark verharzte Niederschlag von der Lösung getrennt aufgearbeitet. Der p-Oxybenzaldehyd war total verschwunden, da-

für hatte sich neben Harz eine beträchtliche Menge p-Oxybenzoësäure gebildet; p-Oxybenzylalkohol war nicht eine Spur nachzuweisen. Die concentrirte Kalilauge hat also lediglich oxydirend auf den Aldehyd gewirkt und ihre Wirkungsweise ist somit vollkommen in Analogie zu setzen mit der sogenannten Kalischmelze. Ganz entsprechend konnte der Dijod-p-oxybenzaldehyd bei der gleichen Behandlung in die von Peltzer[1]) beschriebene Dijod-p-oxybenzoësäure übergeführt werden, ohne dass eine Spur von zugleich gebildetem Alkohol nachzuweisen gewesen wäre. Die Oxydation ging hierbei allerdings bedeutend langsamer vor sich als bei der jodfreien Verbindung.

Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge war der p-Oxybenzaldehyd theilweise unumgesetzt geblieben, theilweise verharzt. Eine Oxydation war nicht eingetreten, was darin seinen Grund haben mag, dass die Temperatur der kochenden alkoholischen Lauge niedriger ist, als die der wässrigen.

2. Benzoïncondensation.

Eine solche war nicht zu erreichen. Die durch den p-Oxybenzaldehyd aus dem KCN ausgetriebene Blausäure hatte sich auch nicht, wie beim Salicylaldehyd, mit dem Ausgangsmaterial zu einem Nhaltigen Körper vereinigt — eine Thatsache, die vielleicht dazu beitragen kann, über die Constitution dieses Nhaltigen Körpers Anhaltspunkte zu geben.

IV. Jodirung des Cumarins.

Ein Mono- und ein Dijodcumarin ist von mir nach der Perkin'schen Synthese gewonnen worden (s. S. 122, 123). Ich beabsichtigte nun, diese synthetisch erhaltenen Körper auch durch directe Jodirung des Cumarins darzustellen. Ich habe dabei nach einander die verschiedensten Jodirungsmethoden angewandt, die zum Theil negative Resultate ergaben, zum Theil von mangelhaftem Erfolg begleitet waren. Es zeigte sich dabei, dass das Cumarin der direkten Jodirung viel schwieriger zugänglich war, als die bisher jodirten Substanzen,

[1]) Rob. Peltzer, Ueber einige Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure und Anissäure. Ann. Chem. 146, 284.

die ja alle ausgeprägten Phenolcharakter besitzen. Einige dieser Methoden, so auch die Weselsky'sche, die doch sonst mit grösster Leichtigkeit zur Bildung von Disubstitutionsprodukten führte, versagten ganz und gar. Da die letztere Methode gerade hierbei interessante Beiträge zur Theorie dieses Processes lieferte, so gehe ich auf die diesbezüglichen Versuche etwas ausführlicher ein.

A. Jodirung nach Weselsky.

Dieselbe wurde wie sonst mit festem Jod und feuchtem HgO ausgeführt. Die Flüssigkeit wurde immer dunkler von gelöstem Jod, ohne dass das überschüssig angewandte HgO eine Entfärbung herbeiführte. Bei Zusatz von wenig Wasser trat endlich ein flockiges Produkt auf, das durch Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Sieden erheblich vermehrt wurde.

Bei der Aufarbeitung zeigte sich, dass nicht eine Spur Cumarin jodirt worden war. Dieses wurde vielmehr beinahe quantitativ wiedergewonnen. Der erwähnte Niederschlag war rein anorganischer Natur und bestand aus 3 Theilen: 1. unumgesetztes gelbes HgO; 2. rothes, krystallinisches HgJ_2; 3. schweres, weisses, in Alkohol unlösliches Pulver $Hg(JO_3)_2$. Dieses Auftreten von $Hg(JO_3)_2$ steht in Einklang mit der Beobachtung Lippmann's[1]), der die Bildung desselben beim Kochen von Jod mit Quecksilberoxyd und absolutem Alkohol constatirte. Nimmt man wässsrigen Alkohol, so erfolgt die Umsetzung bereits in der Kälte, wie ich fand. Ist aber gleichzeitig eine organische Substanz vorhanden, die sich nach dieser Methode jodiren lässt, so tritt dabei keine Spur von $Hg(JO_3)_2$ auf, einfach, weil es sich, gerade wie das HgO, quantitativ mit der gebildeten HJ-Säure zerlegt, z. B.:

$$6\,HgO + 6\,J_2 \longrightarrow 5\,HgJ_2 + Hg(JO_3)_2$$
$$12\,C_6H_5.OH + 12\,J_2 \longrightarrow 12\,C_6H_4J.OH + 12\,HJ$$
$$12\,HJ + Hg(JO_3)_2 \longrightarrow HgJ_2 + 6\,H_2O + + 6\,J_2$$

$$12\,C_6H_5.OH + 12\,J_2 + 6\,HgO \longrightarrow 12\,C_6H_4J.OH + 6\,HgJ_2 + 6\,H_2O.$$

Durch Division mit 6 erhält man die alte Weselsky'sche Gleichung. Der Process ist also in letzter Phase genau so

[1]) E. Lippmann, Ueber das Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen. Ber. 78, 1773.

verlaufen, als wenn sich intermediär gar kein $Hg(JO_3)_2$ gebildet hätte.

B. Jodirung nach L. Meyer und nach G. S. Neumann.

Das Verfahren von L. Meyer[1]) beruht auf der HJ-bindenden Wirkung des Eisenchlorids beim Erhitzen unter Druck. Eine Jodirung des Cumarins war auf diese Weise nicht zu erreichen, ebenso nicht nach dem Verfahren von G. S. Neumann.[2]) Bei diesem soll die concentrirte H_2JO_4 jodübertragend wirken analog der HJO_3 (s. unten), indem sie unter Reduction zu SO_2 die entstandene HJ zu J oxydirt, welches dadurch von neuem der Reaction zugänglich gemacht wird.

C. Jodirung nach Kekulé.

Das Kekulé'sche Jodirungsverfahren[3]), bei welchem durch die zugesetzte Jodsäure die entstandene HJ-Säure bei hoher Temperatur oxydirt wird, ist das älteste von allen. Es wird hierhei (ähnlich wie bei dem Verfahren von G. S. Neumann) das gesammte angewandte Jod der Jodirung zugänglich gemacht, z. B.:

$$5C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 5J_2 \longrightarrow 5C_6HJ_3\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 5HJ$$

$$5HJ + HJO_3 \longrightarrow 3H_2O + 3J_2$$

$$5C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 2J_2 + HJO_3 \longrightarrow 5C_6H_3J\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 3H_2O.$$

Da mit dem Cumarin eine Umsetzung beim Kochen in wässriger Lösung nicht stattfand, arbeitete ich bei den folgenden Versuchen im Einschlussrohr. Cumarin wurde mit der aufs Diderivat berechneten Menge Jod, Jodsäure und Wasser ein Mal auf 115°—120°, das andere Mal auf 170° erhitzt. In beiden Fällen resultirte eine dunkelbraune, sehr stark verharzte

[1]) L. Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Chem. **231**, 195.

[2]) G. S. Neumann, Schwefelsäure als Jodüberträger. Ann. Chem. **241**, 33.

[3]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen. II. Substitutionsprodukte des Benzols. Ann. Chem. **137**, 129.

Masse. Durch Verreiben mit wenig Natronlauge wurde sie vom unumgesetzten Jod befreit. Bei der weiteren Reinigung hatte ich mit ausserordentlichen Schwierigkeiten zu kämpfen und gelangte schliesslich — nach grossem Aufwand an Zeit und Mühe — zu einem wenig befriedigenden Resultat. Ich kann hier die oft wiederholten erfolglosen Versuche und vielen Modificationen des Verfahrens nur ganz kurz berühren.

Ein geeignetes Lösungsmittel gab es nicht. In Wasser ist das Produkt fast unlöslich, in Alkohol so leicht löslich, dass man beinahe ganz eindampfen muss, und die dann erfolgende Ausscheidung ist auch nach mehrstündigem Kochen mit Thierkohle genau so schmierig wie das Ausgangsmaterial. Aufstreichen auf einen Thonteller nützt nichts. In Natronlauge löst sich der braune Klumpen leicht zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit. Beim sorgfältigen fractionirten Ausfällen mit Kohlensäure oder Salzsäure bekommt man ein Harz der allerschlimmsten Sorte. Operirt man aber so, dass man zur alkalischen Flüssigkeit sofort einen tüchtigen Ueberschusss an Säure zusetzt, so bekommt man eine schöne gelbe, flockige Fällung, die aber beim Stehen, ebenso wie beim Absaugen, ihre eigentliche verharzte Natur sehr bald erkennen lässt. Am längsten hält es sich noch schön, wenn man die Fällung unter Eiskühlung vornahm. Das Produkt ist dann eigentlich zwar auch nicht reiner als sonst, lässt sich aber wenigstens noch abfiltriren und auswaschen.

Ich habe schliesslich das Produkt nach vielen andern vergeblichen Reinigungsversuchen mit Benzol in mehreren Portionen ausgekocht, wobei ein fester Rückstand blieb, der wohl ein höher jodirtes Produkt darstellt, aber als zu sehr verunreinigt weggeworfen wurde. Die einzelnen Abkochungen schieden beim Abkühlen und Eindunsten helle, fast weisse Flocken ab, die aus Benzol umkrystallisirt wurden, wenn man sich überhaupt dieses Ausdrucks bedienen darf, denn es war auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisationsvermögen zu erkennen. Da die Substanz noch immer sehr unrein war, so wandte ich mich dem nächsten Jodirungsverfahren zu, bei dem ich aber — das will ich gleich vorausschicken — ganz dieselben Körper bekam.

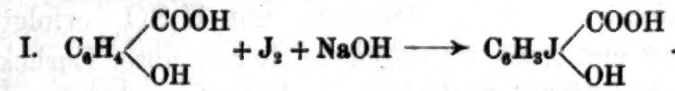
D. Jodirung nach Kekulé-Körner.

Die Jodirung in alkalischer Lösung, die zuerst von Kekulé[1]) zur Darstellung der jodirten Salicylsäuren benutzt wurde, und die dann Körner[2]) in etwas modificirter Weise zur Darstellung der Jodphenole anwandte, ist in ihrer Ausführung vielleicht die einfachste von allen beschriebenen Methoden.

1. Vorversuche und Beiträge zur Theorie dieser Methode.

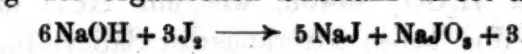
Die Wirksamkeit dieses Verfahrens beruht nach Kekulé darauf, dass einestheils das Alkali die Bindung der entstandenen HJ-Säure übernimmt, anderntheils die nach dem Ansäuern in Freiheit gesetzte überschüssige Jodsäure.

Z. B. beim Eintragen von Jod in eine alkalische Lösung von Salicylsäure vollzieht sich:



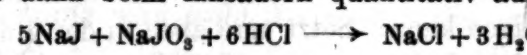
I. $C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + J_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_3J\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + NaJ + H_2O.$

Ein anderer Theil des eingetragenen Jods wirkt jedoch mit Uebergehung der organischen Substanz direct auf das Alkali:



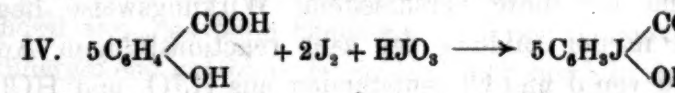
II. $6NaOH + 3J_2 \longrightarrow 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O.$

Dieser wird dann beim Ansäuern quantitativ ausgefällt:



III. $5NaJ + NaJO_3 + 6HCl \longrightarrow NaCl + 3H_2O + 3J_2$

und kann, ebenso wie das nach Gleichung I entstandene Molekül NaJ in saurer Lösung unter Vermittlung von überschüssiger Jodsäure, die man bereits vorher in die alkalische Lösung eingebracht hat, weiter jodirend wirken:



IV. $5C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + 2J_2 + HJO_3 \longrightarrow 5C_6H_3J\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + 3H_2O.$

Auf diesen Zusatz von überschüssiger Jodsäure hinzuweisen, hat Kekulé bei der Beschreibung seiner Versuche unerklärlicher Weise ganz vergessen, weshalb dieselben in dieser Beziehung etwas widerspruchsvoll erscheinen. Körner,

---

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. XI. Einwirkung von HJ auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **231**, 221.

[2]) Wilh. Körner, Ueber einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols. Ann. Chem. **137**, 197.

der die Kekulé'sche Methode etwas modificirte, hat auf diesen Zusatz von überschüssiger Jodsäure wohl Rücksicht genommen. Er löst das Jod und die Jodsäure in den durch Gleichung IV ausgedrückten Mengen in verdünnter Kalilauge, fügt dazu eine alkalische Lösung von Phenol und säuert das Ganze langsam mit HCl an.

Bei der Wiederholung der Kekulé-Körner'schen Versuche, die ich mit Salicylsäure ausführte, stellte ich zunächst zweierlei, bisher unbekannte, bedeutsame Thatsachen fest:

Erstens zeigte sich, dass die HCl, die bisher ausschliesslich zum Ansäuern verwendet worden war, eine merkwürdige Ausnahmestellung vor allen andern Säuren, wie H_2SO_4, $C_2H_4O_2$ u. s. w., einnimmt. Während beim Operiren nach Körner's Vorschrift die beim Ansäuern mit HCl vorübergehend auftretende Jodausscheidung momentan verschwand und eine reinweisse Substanz zurückliess, die sich als jodirte Salicylsäure erwies, verschwand die beim Ansäuern mit H_2SO_4 erfolgte Jodausscheidung erst nach mehrtägigem Stehen unter Zurücklassung derselben jodirten Salicylsäure. Lässt man bei diesem Versuch die überschüssige Jodsäure weg, so wird beim raschen Ansäuern (mit H_2SO_4 sowohl wie mit HCl) das ganze in Alkali gelöste Jod neben unveränderter Salicylsäure ausgefällt, wie man sich leicht durch Aufnehmen des Jods mit Jodkaliumlösung überzeugen kann. Setzt man aber zu der grau-schwarzen Fällung wässrige Jodsäure, so verschwindet bei dem mit HCl gefällten Produkt das Jod momentan, bei dem mit H_2SO_4 gefällten nach mehrtägigem Stehen, wobei in beiden Fällen dieselbe jodirte Salicylsäure resultirt.

Der Grund für diese verschiedene Wirkungsweise liegt wahrscheinlich in der Bildung der sehr reactionsfähigen Additionsprodukte von J und Cl (entstanden aus HJO_3 und HCl). Ist aber keine überschüssige Jodsäure da, so kann auch HCl nicht oxydirt werden, und ist dann ebenso wirkungslos wie H_2SO_4. Umgekehrt vermag die HJO_3 bei niedriger Temperatur nur langsam die Jodirung zu befördern, wenn nicht HCl da ist, die zu JCl oxydirt werden kann. Chemiker, denen diese Erklärung nicht zusagt, können ja auch die grössere Concentration der H-Ionen bei der Salzsäure im Gegensatz zu anderen Säuren und die daraus folgende grössere

Reactionsgeschwindigkeit beim Ansäuern mit HCl als passende Erklärung ansehen!

Zweitens zeigte sich, dass man — beim Operiren nach Kekulé's Vorschrift — es sehr wohl in der Hand hat, den nach Gleichung II sich abspielenden Theil des Processes auf ein Minimum herabzudrücken, wenn man statt der Natronlauge kohlensaures Natron in Anwendung bringt. Dann wirft sich das gesammte eingetragene Jod ausschliesslich auf die organische Substanz:

Ib. $$2\,C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + 2J_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_3J\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + 2\,NaJ + H_2O + CO_2$$

und man erhält beim Ansäuern — vorausgesetzt, dass man keine Jodsäure zugesetzt hat — direct ein ganz helles Produkt, ohne die Spur einer vorübergehenden oder gar dauernden Jodausscheidung. Da nun aber — meiner Ansicht nach — die Einwirkung des Jods eine viel gleichmässigere ist, wenn man dieselbe lediglich in alkalischer Lösung sich vollziehen lässt, so verzichtete ich gern auf den Zusatz der Jodsäure und auf die dadurch gewährleistete doppelt so gute Ausnützung des angewandten Jods. Wird dieser Mangel doch durch das oben Auseinandergesetzte mehr als aufgewogen![1])

Eine Erklärung wird wohl darin zu suchen sein, dass das beim Eintragen des Jods in kohlensaures Alkali gebildete NaJO infolge seiner geringen Concentration (das Jod löst sich nur sehr langsam in kohlensaurem Natron) sich nicht zu Jodat umsetzt, sondern vielmehr auf die gleichzeitig in Lösung befindliche jodirbare organische Substanz wirkt. Dagegen verwandelt sich das beim Eintragen von Jod in kaustisches Alkali vorübergehend gebildete Hypojodid sehr rasch in Jodat, welches

[1]) Als ich in Saligenin, das in kohlensaurem Natron gelöst war, gepulvertes Jod eintrug, schied sich nach einigem Stehen aus der alkalischen Lösung direct ein jodirtes Produkt, — und zwar Monojodsaligenin — aus, während das zugleich gebildete Dijodsaligenin in Lösung blieb. Benzoësäure, in der gleichen Weise behandelt, lieferte keine Umsetzung. Vielleicht gestattet dieses Verfahren eine so milde, gleichmässige Einwirkung des Jods, dass auch bei anderen Phenolabkömmlingen, wo die Darstellung des Monojodderivates grosse Schwierigkeiten bereitete, dieselbe erleichtert ist.

in alkalischer oder neutraler Lösung sehr beständig ist, so dass man nach Zusatz von Salicylsäure oder irgend einer anderen leicht jodirbaren organischen Substanz zu einer auf diese Weise bereiteten frischen Jodlösung beim raschen Ansäuern nur eine starke Jodausscheidung, keine Jodirung, bekommt.

2. Endgültige Darstellung und Aufarbeitung der Jodderivate.

Da ich bei der Jodirung des Cumarins sowohl nach der Kekulé'schen, wie nach der Körner'schen Vorschrift auf dieselben Schwierigkeiten stiess, wie ich sie im vorigen Kapitel geschildert, so griff ich zu der eben beschriebenen Modification des Verfahrens, das mir denn auch sehr zufriedenstellende Resultate lieferte. Cumarin wurde in heisser Natronlauge gelöst, diese mit CO_2 gesättigt, und nach dem Abkühlen die aufs Monoderivat berechnete Menge pulverisirtes Jod unter öfterem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Die bräunlich-grün gefärbte Lösung lieferte beim Fällen mit H_2SO_4 ein schönes helles Produkt.

Bei einem zweiten Ansatz, wobei ich einen grossen Ueberschuss an Jod (mehr als die aufs Diderivat berechnete Menge genommen hatte, war die Fällung stark mit Jod vermengt. Dieses wurde durch Erwärmen auf dem Dampftisch vertrieben.

Beide Produkte zeigten nach dem Abfiltriren und längerem Stehen ungefähr dieselben unerquicklichen Eigenschaften, wie die bisher erhaltenen.

Ich hatte jedoch mittlerweile auch den Weg gefunden, der die endliche Reindarstellung dieser Körper ermöglichte. Es wurden nun sämmtliche bisher erhaltenen Produkte vereinigt und mit Aether extrahirt. Sie enthalten neben Harz in der Hauptsache zwei jodhaltige Substanzen. Die eine ist leicht löslich in Aether, die andere im reinen Zustand unlöslich und stellt jedenfalls ein höher jodirtes Produkt dar. Geringe Beimengungen bewirken aber, dass dieselbe vom Aether mit aufgenommen wird, und zwar geht um so mehr in Lösung, je concentrirter die ätherische Lösung. Beim Verdünnen scheidet sich das Produkt in gelben Flocken aus. Es ist also nöthig, die Extraction mit möglichst viel Aether vor-

zunehmen, da dann fast nur die eine Substanz in Lösung geht. Der ätherische Extract wurde in ein Becherglas mit kochendem Ligroïn eintropfen gelassen. Die zuerst entstandene weisse Trübung ballt sich allmählich zu hellen Flocken zusammen, welche abgesaugt und mit Ligroïn gewaschen wurden. Ist zu wenig Ligroïn da, oder kocht man dasselbe zu weit ein, so wird die Fällung stark gelbstichig. Aber auch für den Fall, dass die Fällung schön weiss ist, darf man bei diesen Körpern nicht ohne Weiteres auf die Reinheit schliessen.

Beim Uebergiessen des so gewonnenen Produktes mit Aether zeigte sich, dass dasselbe immer noch neben Harz namhafte Mengen der anderen, im Aether unlöslichen Substanz beigemengt enthält. Durch wiederholte Behandlung in der angegebenen Weise erhielt ich schliesslich ein weisses Mehl, das auch unter dem Mikroskop keine Spur von Kristallisationsvermögen aufweist und gegen 200° unter Zersetzung schmilzt. Es stellt höchst wahrscheinlich eine jodirte Cumarsäure vor, denn es löst sich leicht in Alkali schon in der Kälte und bildet auch mit $BaCl_2$- und $CuSO_4$-Lösung die entsprechenden Salze in Form weisser, bezw. blaugrauer flockiger Niederschläge.

Da durch die schwierigen Reinigungsoperationen das Material sehr decimirt war, kann ich nur eine Analyse als Beweis meiner Ansicht bringen:

0,0644 Grm. Substanz lieferten 0,0146 Grm. H_2O, entspr. 2,52 % H.
„ „ „ „ 0,0876 „ CO_2, „ 37,10 „ C.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}CH=CH.COOH\\OH\end{cases}$: 2,40 % H und 37,23 % C.

Das beim Extrahiren mit Aether ungelöst Zurückgebliebene erwies sich als unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Wasser u. s. w. Nur in sehr unreinem Zustande ist es in Alkohol löslich. Es löst sich aber gut in Eisessig beim Kochen und kann auf dieselbe Weise wie die andere Substanz durch Eingiessen in kochendes Ligroïn gefällt und gereinigt werden.

Ich musste leider auf die weitere Reinigung verzichten, da ich zu wenig Material hatte. Die Substanz ist wahrscheinlich als Dijodcumarsäure anzusprechen. Sie löst sich wie die

andere schon in der Kälte leicht in Alkalien und Pyridin und schmilzt über 200° unter Zersetzung.

V. Jodirung des Anisaldehyds.

Der Anisaldehyd $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}$ hat in Folge der Festlegung des typischen Phenol-H-Atoms durch die CH_3-Gruppe den Phenolcharakter der Oxyaldehyde gänzlich eingebüsst. Er ist nicht löslich in Alkalien, und auch für andere Reactionen, deren Gelingen die Gegenwart der OH-Gruppe voraussetzt, ist er, wie sich gerade auch bei der Jodirung zeigt, im Gegensatz zu den Oxyaldehyden, unzugänglich. Umgekehrt sind alle die Umsetzungen bei ihm leicht erreichbar, die bei den Oxyaldehyden in Folge der Gegenwart der OH-Gruppe ausbleiben. So liefert er mit alkoholischem Kali leicht die Spaltung in Alkohol und Säure und polymerisirt sich leicht zu einem Anisoïn. Die Jodirungsversuche, die ich im Folgenden beschreibe, bilden zum Theil ein interessantes Seitenstück zu den bei der Jodirung des Cumarins mitgetheilten negativen Resultaten.

A. Jodirung nach Weselsky.

Dieselbe nahm vollkommen denselben Verlauf wie beim Cumarin. Durch Schütteln von HgO mit J und Alkohol liess sich der entstandene Niederschlag von HgJ_2 und $Hg(JO_3)_2$ ins Unbegrenzte vermehren, während der Anisaldehyd intakt blieb.

B. Jodirung nach L. Meyer.

Nach 4stündigem Erhitzen der in einer Druckflasche befindlichen Ingredienzien im Wasserbade war noch keine Umsetzung eingetreten.

C. Versuch, das Jod „in statu nascendi" einwirken zu lassen.

Dieser Versuch sollte ein Seitenstück bilden zur Jodirung in alkalischer Lösung, die ja hier nicht zu verwenden ist.

Anisaldehyd in alkoholischer Lösung wurde mit concentrirter HCl und HJO_3 versetzt, so dass in der Kälte alles

klar war. Dazu wurde eine Lösung von Jod in ganz wenig Natronlauge oder von Jodkalium, oder von wässriger HJ-Säure tropfenweise zugefügt. Das vorübergehend ausgeschiedene Jod verschwand beim Umschütteln. Es hatte aber, wie sich zeigte, nicht jodirend gewirkt, sondern war einfach mit dem Cl aus der HCl zu JCl zusammengetreten. Bei Weglassung der HCl löste sich das einmal ausgeschiedene Jod nicht mehr, auch nicht, als ich wässrige HJ-Säure in die kochende Lösung, die überschüssige Jodsäure enthielt, eintropfen liess.

D. Versuch mit Jodsäure unter Druck.

Ich war sonach gezwungen, die Einwirkung bei höherer Temperatur und unter Druck vorzunehmen, wobei es allerdings von vornherein sehr wahrscheinlich war, dass die Jodsäure oxydirend auf den Aldehyd wirken würde, wie es denn auch thatsächlich der Fall war.

1. Einwirkung bei 100°.

Anisaldehyd wurde mit den aufs Diderivat berechneten Mengen Jod, Jodsäure und Wasser ca. 8 Stunden lang in einer Stöpselflasche auf Wasserbadtemperatur gehalten. Der Inhalt war nach dem Oeffnen in eine braune, zähe Masse verwandelt, die viel unumgesetztes Jod enthielt. Beim Uebergiessen mit Natronlauge löste sich dieses mit heller Farbe, während ein ziemlich starker Bodensatz von bräunlichen, derben Krystallnadeln zurückblieb, die Klumpen eines schwarzen Oeles eingebettet enthielten. Beim Durchschütteln des Flascheninhaltes mit Aether löste sich dieses. Auch die Krystallmasse war weniger geworden. Dieselbe wurde von den beiden Flüssigkeitsschichten abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich bekam dabei schöne Blättchen, die identisch waren mit der von Peltzer[1]) beschriebenen Mono-jodanissäure (Schmelzp. 234°). Dieselbe hatte sich hier, wie erwartet, durch die oxydirende Wirkung der Jodsäure gebildet. Dass dieselbe beim Schütteln mit Alkali sich nicht gelöst hatte,

[1]) Robert Peltzer, Ueber einige Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure und Anissäure. Ann. Chem. 146, 284.

lag einfach an der compacten Structur der Krystalle. Die alkalisch-wässrige Schicht lieferte beim Ansäuern mit HCl eine grauschwarze Fällung, die offenbar viel Jod enthielt. Dasselbe wurde durch gelindes Kochen verjagt und in einem vorgelegten Kühler aufgefangen — eine sehr einfache Regenerationsmethode. Die zurückgebliebene krystallinische Masse war ein Gemisch von Monojodanissäure mit wenig Anissäure. Die letztere geht beim Auskochen mit Wasser zuerst in Lösung. Es ist immerhin bemerkenswerth, dass die Anissäure demnach bei Einwirkung von überschüssigem Jod „in statu nascendi", wie dieselbe ja beim langsamen Ansäuern der alkalischen Lösung stattfindet, nicht jodirt wird, während z. B die Salicylsäure in dieser Weise behandelt, Mono- und Dijodsäure, ja sogar Trijodphenol (unter Elimination der COOH-Gruppe) liefert. Die ätherische Schicht lieferte beim Abblasen des Aethers eine weisse Krystallmasse, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus Aether mehrmals umkrystallisirt wurde. Man erhält so weisse Säulen oder Tafeln von quadratischem Habitus vom Schmelzp. $106\,^1/_2\,^0$—$107\,^0$. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1.	0,1576	Grm.	Subst.	lieferten	0,0382	Grm.	H_2O, entspr.	2,69 % H
	„	„	„	„	0,2098	„	CO_2, „	36,29 „ C
2.	0,1365	„	„	„	0,0293	„	H_2O, „	2,38 „ H
	„	„	„	„	0,1830	„	CO_2, „	36,57 „ C
1.	0,1910	„	„	„	0,1716	„	AgJ, „	48,55 „ J
2.	0,1376	„	„	„	0,1241	„	AgJ, „	48,74 „ J

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}$: 2,67 % H; 36,64 % C; 48,44 % J.

Es liegt demnach ein Monojodanisaldehyd vor. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, etwas weniger leicht in Aether, schwerer in Ligroïn, schwer, doch nicht unlöslich in Wasser.

Es hatte sich bei diesem Ansatz mehr jodirte Anissäure gebildet, als jodirter Aldehyd, während die Menge der durch einfache Oxydation entstandenen Anissäure ziemlich zurücktrat. Ausserdem war aber trotz des gewaltigen Ueberschusses an Jod und Jodsäure unumgesetzter Anisaldehyd vorhanden, der bei den folgenden Ansätzen mit verwerthet wurde.

2. Einwirkung bei höherer Temperatur.

Eine bessere Ausbeute an jodirtem Aldehyd hierbei zu gewinnen, konnte ich nach dem Mitgetheilten kaum erwarten; im Gegentheil war vorauszusehen, dass derselbe bei höherer Temperatur sich wohl gänzlich in die Säure umwandeln würde. Aber ich hoffte, dass erstens der Anisaldehyd hierbei wenigstens vollständig umgesetzt würde, und dass zweitens, wenn nicht zweifach jodirter Aldehyd, so doch zweifach jodirte Anissäure entstehen könnte, die ja auch nicht bekannt ist.

Die wie beim vorigen Versuch beschickte Stöpselflasche wurde mittelst Oelbad 8 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt. Beim Oeffnen wurde der Stöpsel mit collosaler Gewalt fortgeschleudert. Das ausströmende Gas wurde als CO_2 erkannt. Der Flascheninhalt wurde in einen Kolben gebracht und durch gelindes Kochen vom unumgesetzten Jod befreit, wobei gleichzeitig geringe Mengen eines organischen Körpers mit übergingen. Das zurückgebliebene, in der Kälte krystallinisch erstarrte Oel gab beim Schütteln mit Natronlauge nur sehr wenig saure Bestandtheile an diese ab. Dagegen löste es sich in viel Aether und schied sich beim Verdunsten desselben in strahlig angeordneten, stark gefärbten Krystallen ab, die bei etwa 60° roh schmolzen, also ein neues, bei den vorigen Ansätzen nicht erhaltenes Produkt enthalten mussten. Sie wurden von Neuem in Aether gelöst und mit Thierkohle am Walther'schen Kühler gekocht. Beim Verdunsten schieden sich zuerst kleine Nädelchen ab, die ein von der Hauptmasse verschiedenes Aussehen zeigten und schliesslich als Monojodanisaldehyd erkannt wurden.

Zur Trennung derselben von der Hauptmasse war Aether ungeeignet, ebenso Auskochen mit Wasser, in welchem das andere Produkt unlöslich, desgleichen die Wasserdampfdestillation, wobei beide Produkte mit übergehen. Beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in 4 Fractionen war der Aldehyd in der letzten angereichert, während die 3 ersten bei etwa 64°—66° schmolzen. Beim Ausziehen mit kaltem Ligroïn, in welchem das niedrig schmelzende Produkt leichter löslich, in mehreren Fractionen bekam ich schliesslich ein Produkt vom Schmelzp. $65^1/_2{}^0$—$66^1/_2{}^0$.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,1929 Grm. Subst. lieferten 0,0303 Grm. H_2O, entspr. 1,75 % H
„ „ „ „ 0,1675 „ CO_2, „ 23,68 „ C
0,2062 „ „ „ 0,2679 „ AgJ „ 70,68 „ J
Berechnet auf $C_6H_3J_2.OCH_3$: 1,66 % H; 23,33 % C; 70,55 % J.

Es liegt also ein Dijodanisol vor. Der Körper ist sehr leicht löslich in organischen Solventien wie Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn; er ist unlöslich in Wasser und Alkalien. Seine Bildung hat sich offenbar in der Weise vollzogen, dass in die zuerst entstandene Monojodanissäure ein zweites Atom Jod eingetreten ist und zwar, wie vorauszusehen, an die Stelle der COOH-Gruppe, die unter CO_2-Abspaltung (daher der collosale Druck in der Flasche) eliminirt wurde.

Monojodanissäure oder Anissäure ist also hierbei fast gar nicht entstanden und Monojodanisaldehyd nur wenig. Dagegen bekam ich bei einem weiteren Ansatz, bei welchem ich die Temperatur des Oelbades 6 Stunden lang auf 120° hielt, eine sehr bedeutende Menge Monojodanissäure, die hierbei wie beim Versuch Nr. 1 das Hauptprodukt darstellte, während zugleich sich ein gewisser Procentsatz davon zu Dijodanisol umgesetzt hatte.

E. Condensationsprodukte des Monojodanisaldehyds mit Basen.

Dieselben zeigen merkwürdiger Weise zum Theil denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, der Aldehyd.

1. Condensation mit Phenylhydrazin.

Beim Operiren in Eisessiglösung, wie sonst, bekam ich nur ölige Produkte, die schwer zum Krystallisiren zu bringen waren. Es ist zweckmässig, die Componenten in 50procent. Essigsäure zu lösen, und zwar den Aldehyd in ziemlich viel Lösungsmittel, das Phenylhydrazin in möglichst wenig, denn es brauchte hier ja nur die Salzbildung eingetreten zu sein. Beim Zusammengiessen der Lösungen in der Hitze fällt das Hydrazon bei richtig gewählter Concentration sofort als weisser, flockiger Körper aus, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol (NB. er krystallisirt sehr träge) in zu kleinen Warzen gruppirten

Kryställchen sich ausscheidet, die bei 106,5°—107° schmelzen. Eine N-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1229 Grm. Substanz lieferten 8,25 Ccm. N [738 Mm., 13°], entsprechend 7,70 % N.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}OCH_3\\CH\\\|\\N.NHC_6H_5\end{cases}$: 7,95 % N.

2. Condensation mit Hydroxylamin (als Hydrochlorid angewandt).

Beim Zusammengiessen der heiss gesättigten Lösungen der beiden Componenten in 90procent. Alkohol schied sich nichts aus, auch nicht beim nachherigen Zusatz von Natronlauge — ein Beweis, dass die Condensation sich schon in alkoholischer Lösung vollzogen hatte. Beim Eindampfen und Abkühlen der schwach alkalischen Lösung trat ein weisses, flockiges Produkt auf, desgleichen beim Fällen des Filtrats mit Salzsäure. Beide Produkte wurden, da sie gleiche Eigenschaften zeigten, vereinigt und mit Wasser, in welchem sie schwer löslich, in mehreren Fractionen ausgekocht. Die Abkochungen waren weniger rein als der Rückstand. Auch durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus Aether, Benzol, sowie durch fractionirtes Ausfällen mit Ligroïn liess sich der Schmelzpunkt nicht höher hinaufdrücken als 126° bis 127°, während er bei dem aus dem Rückstand gewonnenen Produkt 129°—130° war. Auch das Aussehen der beiden Produkte war ein sehr verschiedenes. Während das tiefer Schmelzende aus ätherischer Lösung in zu Drusen vereinigten undeutlichen Nadeln sich abschied, lieferte das andere sehr schöne, grosse, compacte, gelbliche, durchsichtige, rhombische Krystalle.

Da die Differenz der Schmelzpunkte eine so geringe ist, so dürften wir es wohl kaum, wie ich zuerst annahm, mit zwei isomeren Oximen zu thun haben; sondern der tiefere Schmelzpunkt und das abweichende Aeussere des einen Produktes ist wohl nur durch gewisse schwer zu beseitigende Verunreinigungen bedingt.

3. Condensation mit Anilin.

Aus der sehr concentrirten Lösung der Componenten in wässrigem Alkohol schieden sich beim Abkühlen mikroskopisch kleine weisse Drusen ab, die nach dem Aufstreichen auf einen Thonteller bei ca. 70°—80° schmolzen. Dagegen lieferte die mit den alkoholischen Waschflüssigkeiten vereinigte Mutterlauge kleine, weisse Blättchen, die roh bei ca. 105°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107°—108° schmolzen. Eine N-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1160 Grm. Substanz lieferten 4,30 Ccm. N [740 Mm., 11,6°], entsprechend 4,29 % N.

Berechnet auf $C_6H_3J\begin{cases}OCH_3\\CH\\\|\\NC_6H_5\end{cases}$:

Das Anil unterscheidet sich vom Aldehyd, mit dem es ja fast den gleichen Schmelzpunkt hat, durch sein Aeusseres und durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Bemerkenswerth ist seine weisse Farbe im Gegensatz zu den Condensationsprodukten des Dijod-o- und p-Oxybenzaldehyds. Wie sich bereits aus der Gewinnung ergiebt, ist es leichter in Alkohol löslich, als das Ausgangsmaterial. Das bei der Darstellung zuerst Ausgeschiedene ist lediglich ein Gemenge von Aldehyd mit Anil.

F. Spaltung des Monojodanisaldehyds.

Wie ich schon Seite 140 hervorgehoben habe, ist der Anisaldehyd einer gleichzeitigen Oxydation und Reduction unter dem Einflusse concentrirten Kalis leicht zugänglich. Es war zu erwarten, dass sein Jodderivat ein analoges Verhalten zeigen würde.

Monojodanisaldehyd wurde mit starker, alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang gekocht, dann unter Zusatz von Wasser der Alkohol verjagt und schliesslich die stark verharzt aussehende Flüssigkeit ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und hinterliess beim Verdunsten strahlig angeordnete weisse Krystalle, die bei etwa 77°—81° schmolzen und ein Gemisch von unumgesetztem Aldehyd mit gebildetem Alkohol darstellten. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn, welches

ich für diesen Zweck als am geeignetsten fand, scheidet sich der Alkohol zuerst aus in sternförmig angeordneten kleinen Nadeln, während der Aldehyd in warzigen Kryställchen oder in derben Nadeln kommt. Ich gewann so schliesslich ein Produkt vom Schmelzp. 83,5°—84,5°.

Da mir die Analysen durch ein besonderes Missgeschick sämmtlich verunglückten, kann ich analytische Belege nicht geben; doch besteht über die Natur des Produktes gar kein Zweifel, zumal die Reaction — ganz im Gegensatz zu den früheren diesbezüglichen Versuchen — äusserst glatt verlaufen war, und auch die gleichzeitig gebildete Monojodanissäure in der alkalischen Flüssigkeit sich vorfand. Da dieselbe nach Peltzer das Jod in der Stellung 3 enthält, so ist auch der entstandene Alkohol ein 3-Jodanisalkohol und das Ausgangsmaterial, der Aldehyd, ein 3-Jodanisaldehyd. Das oben besprochene Dijodanisol enthält, wie schon aus seiner Bildung folgt, die Jodatome in der Stellung 2, 4.

G. Darstellung des Aethyl- und Methylesters der Monojodanissäure.

Da die Monojodanissäure bei der Jodirung in sehr reichlicher Menge entstanden war, habe ich die Gelegenheit benützt, um von derselben einige Ester darzustellen.

Die Säure wurde nach der bekannten Methode in Aethyl- bezüglich Methylalkohol gelöst und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schieden sich die Ester als weisse, flockige, voluminöse Niederschläge aus, die sich nach längerem Stehen klar absetzten. Sie sind in allen organischen Solventien sehr leicht löslich, am schwersten noch in Petroläther, aus dem sie unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Man erhält beim langsamen Verdunsten grosse Krystalle von schwachem aromatischem Geruch. Der Schmelzpunkt des Aethylesters ist $64^3/_4{}^0$—$65^3/_4{}^0$, der des Methylesters 94°—95°.

VI. Schlussbemerkungen, betreffend die Theorie der Jodirung.

Dem aufmerksamen Leser werden in dieser Abhandlung bereits Stellen aufgefallen sein, die einen gewissen Widerspruch zu Kekulé's Jodirungstheorie in sich bergen. Ich bin dort absichtlich darüber hinweggegangen, um hier am Schlusse die betreffenden Thatsachen einer gemeinsamen Besprechung zu unterziehen.

Kekulé meint, dass eine Jodirung ohne ein die HJ-Säure bindendes Agens unmöglich sei. Er behauptet im Besonderen[1]), dass beim Schmelzen von Salicylsäure mit Jod oder beim Kochen von Salicylsäure mit Jod und Alkohol keine Einwirkung stattfände. Im Gegensatz dazu hat Miller[2]) beim mehrstündigen Kochen von Salicylsäure mit Jod in 80procent. alkoholischer Lösung direct Jodsubstitutionsprodukte der Salicylsäure, und zwar zwei Mono- und eine Dijodsalicylsäure erhalten. Ebenso hat Hertzfeld[3]) durch Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Jod direct Dijod-p-oxybenzaldehyd gewonnen, wenn auch in schlechter Ausbeute. Dass man nach L. Meyer[4]) auch unter Zuhülfenahme von FeJ_2 zu jodirten Produkten gelangt, verdient vielleicht ebenfalls hier angeführt zu werden, denn es ist nicht recht einzusehen, wie das FeJ_2 die Anreicherung der HJ verhindern soll.

Um die sehr naheliegende Frage zu entscheiden, ob auch das Phenol sich ähnlich verhalte, habe ich Jod in Jodkaliumlösung mit Phenol am Rückflusskühler gekocht. Das Jod verschwand beim mehrtägigen Kochen allmählich und es trat intensiver Geruch nach Jodphenol auf. Als ich Phenol mit Jod über einer kleinen Flamme bis zum Sieden erhitzte, entwichen Ströme von HJ. Das Produkt war allerdings durch Ueberhitzung stark verharzt.

Jedenfalls erscheint hiernach Kekulé's Behauptung als

---

[1]) Aug. Kekulé, Untersuchungen über organische Säuren. II. Einwirkung von HJ auf Jodsubstitutionsprodukte. Ann. Chem. **133**, 221.

[2]) Alexander Miller, Ueber Brenzcatechincarbonsäuren, Jod- und Oxysalicylsäuren. Ann. Chem. **220**, 113.

[3]) Herm. Hertzfeld, Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds. Ber. **10**, 2196.

[4]) Lothar Meyer, Eisenchlorid als Jodüberträger. Ann. Ch. **231**, 195.

zu weit gegangen, und eine Jodirung ist nach diesen Beobachtungen auch ohne Gegenwart von Jodsäure oder eines anderen, die HJ-Säure bindenden Agens möglich. Allerdings verläuft dieselbe viel langsamer als bei Gegenwart dieser Substanzen; auch wird eine derartige Jodirung nur bei den Körpern von ausgeprägtem Phenolcharakter zu erreichen sein; und zwar geht die Einwirkung hierbei auch unter diesen für eine intensive Jodirung denkbar ungünstigsten Bedingungen bis zur Bildung des Diderivates, während das Monoderivat auch bei Anwendung geringer Mengen von Jod in untergeordnetem Maasse entsteht.

Dagegen bedarf es bei den übrigen Verbindungen, den Nicht-Phenolen, weit kräftigerer Einwirkung, um überhaupt eine Substitution zu erreichen. Diese Körper, wie Benzoësäure, Anissäure, Anisaldehyd u. s. w., lassen sich nicht nach der Weselsky'schen Methode (mit HgO) jodiren, nicht nach der Kekulé-Körner'schen (Operiren in alkalischer Lösung), natürlich auch nicht nach der von mir angegebenen Modification derselben (mit Na_2CO_3 statt mit NaOH), ferner nicht nach der Seite 140 angegebenen Methode (mit nascirendem Jod bei Gegenwart von überschüssiger Jodsäure). Vielmehr muss man die Einwirkung des Jods bei hoher Temperatur unter Druck und bei Gegenwart von überschüssiger Jodsäure oder ähnlich wirkenden Stoffen vornehmen, wobei in der Regel nur 1 At. Jod in das Molekül eintreten kann. Treten aber zwei derselben ein, was nur schwieriger von Statten geht, so wird dafür eine im Wege stehende Gruppe (COOH) eliminirt (vgl. S. 144). Nur beim Benzol erhielt Kekulé auf diese Weise sogar Trijodbenzol, aber erst bei sehr hoher Temperatur und langer Einwirkungsdauer. Das Cumarin steht gewissermaassen in der Mitte zwischen Phenolen und Nicht-Phenolen. Es lässt sich nicht nach Weselsky jodiren, wohl aber in alkalischer Lösung, wobei eben vorher eine Aufspaltung zur o-Cumarinsäure stattfindet.

Dresden, org. Laborat. der K. S. Technischen Hochschule.

Studien über Antimonpentasulfid;*)

von

Otto Klenker.

In nachstehender Abhandlung ist das Atomgewicht des Antimons zu 120, dasjenige des Schwefels zu 32 angenommen worden.

Den Berechnungen des Schwefels aus den schwefelsauren Barytniederschlägen ist der Werth: 1 Theil $SO_4Ba = 0{,}13734$ S zu Grunde gelegt.

Folgende Tabelle diene zur Orientirung:

Atomgewicht von Sb und S	Sb_2S_5		Sb_2S_4		Sb_2S_3	
	Mol.-Gew.	% S	Mol.-Gew.	% S	Mol.-Gew.	% S
[1]) Sb = 122,00 S = 31,98	403,90	39,58	371,92	34,39	339,94	28,23
[2]) Sb = 120,00 S = 32,00	400,00	40,00	368,00	34,78	336,00	28,57
[3]) Sb = 119,60 S = 31,98	399,10	40,09	367,12	34,85	335,14	28,62

*) Abkürzungen in nachstehender Abhandlung:

a. Rk. = am Rückflusskühler.

u. d. M. = unter dem Mikroskope.

M (3) = Mittelwerth (aus 3 Analysen).

in E. über SO_4H_2 getr. = im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Bunsen'sche Flüssigkeit oder Bunsen'sche Lösung = die nach Bunsen's Vorschrift[4]) aus einer kalischen Lösung von Antimontrisulfid durch Oxydation mittelst Chlorgas und wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure gewonnene salzsaure Antimonpentachloridlösung.

[1]) W. P. Dexter (Pogg. Ann. **100**, 563) = 122,23; Dumas (Ann. chim. phys. [3] **55**, 175) = 122,08; F. Kessler (Pogg. Ann. **113**, 134, ib. **95**, 204) = 122,14 und 122,33.

[2]) Schneider (Pogg. Ann. **97**, 483, ib. **98**, 293) = 120,57 und im Jahre 1880 (dies. Journ. [2] **22**, 131) = 120, 42; Rose (Pogg. Ann. **98**, 455, ib. **3**, 441) = 120,20; 121,10; 120,60; J. P. Cooke (Ber. **13**, 951) = 119,918, 120,295; 119,997; F. Pfeifer (Ann. Chem. **209**, 174) = 120,6 bis 121,40; A. Popper (Ann. Chem. **233**, 153) = 120,70; J. Bongartz (Ber. **16**, 1942) = 120,05.

[3]) L. Meyer und K. Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883 = 119,60.

[4]) Ann. Chem. **192**, 305.

Die stark variirenden, zum Theil sich direct widersprechenden Angaben, die sich in den Handbüchern der anorganischen Chemie und in der Antimonlitteratur über die Eigenschaften der Schwefelantimonverbindungen, speciell des Antimonpentasulfides vorfinden, gaben Veranlassung zu vorliegender Arbeit.

In erster Linie ist es das Verhalten des Fünffach-Schwefelantimons gegen Schwefelkohlenstoff, das einer Klärung bedarf, da die hierüber existirenden Abhandlungen in ihren Ergebnissen ganz bedeutend von einander abweichen.

Während nach Mitscherlich's Angaben[1]) Schwefelkohlenstoff der Pentaverbindung 2 Atome Schwefel entzieht und dieselbe in Trisulfid umwandelt, beträgt der Schwefelverlust nach Rammelsberg[2]) bei $^1/_4$stündigem Kochen blos 2 %, und Braun[3]) gelangt zu dem Resultate, dass so viel Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgegeben wird, dass der Extractionsrückstand der Verbindung Sb_2S_4 entspricht.

In neuerer Zeit sind dann, fast gleichzeitig, zwei von Th. Wilm[4]) und J. Thiele[5]) herrührende Arbeiten über dieses Thema veröffentlicht worden. Ersterer findet, dass Schwefelkohlenstoff zwischen 3,5 und 13,8 % Schwefel extrahirt, so dass bald Antimontetrasulfid, bald Antimontrisulfid, öfters aber auch eine Verbindung mit weniger Schwefel, als dem Trisulfid entspricht, zurückbleibt. Er zeigt ferner, dass frisch gefälltes, noch feuchtes Fünffach-Schwefelantimon schon beim Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff einen Theil seines Schwefels verliert, weshalb die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid, das vorher mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde, nicht zulässig ist.

J. Thiele, welcher die quantitative Bestimmung des Antimons als Metall und als Pentasulfid einer eingehenden Prüfung unterwirft, ist es nicht gelungen, aus Antimonsäurelösungen das Antimon als reines Pentasulfid abzuscheiden und

---

[1]) Dies. Journ. **19**, 455.
[2]) Pogg. Ann. **52**, 193.
[3]) Graham Otto, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., 2, 598.
[4]) Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. **30**, 428.
[5]) Ann. Chem. **263**, 361.

zur Wägung zu bringen, indem der nach Bunsen's Vorschrift[1]) gefällte und mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag immer Dreifach-Schwefelantimon enthält. Es ist dies, seiner Ansicht nach, der Grund, warum das Gewicht der Niederschläge, im Verhältniss zur angewendeten Antimonmenge, durchwegs zu niedrig gefunden wurde. Der Schluss seiner Abhandlung lautet: „Die von Bunsen vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Antimons als Pentasulfid muss daher zu niedrige Resultate ergeben. Bei den Versuchen von Bunsen dürfte ein Ausgleich des in der Methode liegenden Fehlers dadurch eingetreten sein, dass er den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom aus der Flüssigkeit entfernte und der durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstandene Schwefel durch Schwefelkohlenstoff nicht völlig ausgezogen wurde."

Als die vorliegende Abhandlung zum grössten Theile beendet war, erschienen — wieder gleichzeitig — zwei, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure behandelnde Arbeiten, deren Verfasser B. Brauner[2]) und O. Bošek[3]) sind. Letzterer kommt zu dem Resultate, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Antimonsäurelösungen die Menge des gebildeten Pentasulfids um so grösser wird, je niedriger die dabei obwaltende Temperatur ist und je rascher das Einleiten erfolgt. Umgekehrt wächst die Menge des Trisulfids, gemischt mit Schwefel, je höher die Temperatur ist und je langsamer die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs stattfindet. Auch von dem Salzsäuregehalt der Lösung ist die Bildung des Pentasulfids abhängig, und zwar wurden die günstigsten Resultate bei Fällungen aus einer 10—20 procent. Säure erzielt. Bei stärkerer Concentration der Säure nahm die Bildung der Pentaverbindung rasch ab, die des Trisulfids entsprechend zu.

Da der weitere Befund in zwei wesentlichen Punkten von den Ergebnissen meiner Arbeit abweicht, ist es nöthig geworden, nachträglich einen Theil der eigenen, wie auch der Bošek'schen Versuche zu wiederholen.

---

[1]) Ann. Chem. **192**, 305.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1895, **1**, 515.
[3]) Ebenda 1895, **1**, 527.

Die Brauner'sche Untersuchung, welche das verschiedene Verhalten der Antimon-, Arsen- und Tellursäure gegen Schwefelwasserstoff auf die Stellung genannter Elemente im periodischen System zurückzuführen sucht, hat mit dieser Abhandlung direct wenig Berührungspunkte.

Bei der Darstellung und beim Verarbeiten der Pentasulfidniederschläge haben sich wiederholt Vorgänge bemerklich gemacht, die auf eine leichte Zersetzlichkeit des Sulfides hinwiesen und die Veranlassung waren, dass zunächst die Einwirkung von trockner Wärme, Wasser, Weinsäure und Salzsäure auf das Pentasulfid und erst im Anschluss hieran — als Haupttheil — das Verhalten des Schwefelantimons gegen Schwefelkohlenstoff untersucht worden ist.

Hierbei ist nun der qualitative Nachweis des Antimonoxydes neben Antimonsäure und auch der umgekehrte Fall: die Constatirung der pentavalenten Verbindung neben der trivalenten, in vielen Fällen nöthig geworden und sollen daher die hierzu verwendeten Methoden, um Wiederholungen späterhin möglichst zu vermeiden, hier Eingangs nähere Erwähuung finden.

Zur Unterscheidung von Antimonoxyd neben Antimonsäure lassen sich drei Reactionen benützen, welche alle darauf beruhen, dass die sauerstoffärmere Antimonverbindung durch solche Körper, welche ihren Sauerstoff lose gebunden enthalten, zu Antimonsäure oxydirt wird. Daher wirkt:

1. die kalische Lösung des Antimonoxydes entfärbend auf Chamäleonlösung. [Reynoso.[1])]

Die mit übermangansaurem Kali angestellten Versuche lieferten jedoch öfters unrichtige Resulate und bestätigten die Annahme Rammelsberg's[2]), dass das rothe übermangansaure Kali durch Kalilauge allein schon in grünes, mangansaures Kali umgewandelt werden kann.

$$2\,MnO_4K + 2\,KOH = 2\,MnO_4K_2 + H_2O + O.$$

Dagegen hat sich gezeigt, dass das Oxyd in verdünnter salzsaurer Lösung mittelst Chamäleon rasch und sicher nach-

---

[1]) Compt. rend. 32, 646.

[2]) Ber. 1875, 252.

weisbar ist, indem dieses durch äusserst geringe Mengen Antimontrichlorid entfärbt, durch Antimonpentachlorid aber nicht verändert wird. Der beim Verdünnen der salzsauren Antimonlösungen entstehende weisse Niederschlag hat auf die Schärfe der Reaction keinen Einfluss.

2. Die kalische Lösung des Antimonoxydes reducirt Goldchlorid. Aber auch die salzsaure Lösung wirkt reducirend, indem sich auf Zusatz von Goldchlorid beim Erhitzen metallisches Gold ausscheidet.

In der Kälte entsteht vor der Abscheidung des Goldes ein weisser Niederschlag von Antimonsäure, wenn nicht sehr viel freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. (H. Rosé.) Bei Gegenwart von Weinsäure ist die Methode unzulässig.

3. Eine ammoniakalische Lösung von salzsaurem Silberoxyd wird von der kalischen Lösung des Oxydes reducirt, wobei schwarzes, in verdünntem Ammoniak unlösliches Silberoxydul (nach neueren Forschungen metallisches Silber) abgeschieden wird. (Rosé und Bunsen.)

In etwas modificirter Weise[1]) hat diese Reaction zum Nachweise des Antimontrisulfides neben Pentasulfid Verwendung gefunden. Dabei werden die Schwefelmetalle zunächst in Kalilauge gelöst:

a) $Sb_2S_3 + 4\,KOH = SbS_3K_3 + SbO_2K + 2\,H_2O$,

b) $4\,Sb_2S_5 + 18\,KOH = SbS_4K_3 + 3\,SbO_3K + 9\,H_2O$,

und die kalische Lösung hierauf durch Kochen mit Wismuthhydroxyd entschwefelt:

a) $SbS_3K_3 + 2\,BiO.OH = SbO_2K + Bi_2S_3 + 2\,KOH$,

b) $3\,SbS_4K_3 + 8\,BiO.OH = 3\,SbO_3K + 4\,Bi_2S_3 + 6\,KOH + H_2O$.

Filtrirt man jetzt vom schwarzen Schwefelwismuth ab und setzt ammoniakalische Silberlösung zu, so bleibt das antimonsaure Kali unverändert; dagegen wird das antimonigsaure Kali zu antimonsaurem Kali oxydirt und gleichzeitig die Silberlösung reducirt.

a) $SbO_2K + 2\,Ag_2O = SbO_3K + Ag_4O$, resp.
$SbO_2K + Ag_2O = SbO_3K + 2\,Ag$.

---

[1]) J. Thiele, Ann. Chem. 263, 361.

Um die Schärfe der Reaction zu prüfen wurden

I. 0,9000 Grm. Sb_2S_3 = 0,7740 Grm. Sb_2O_3 in Kalilauge gelöst, mit Wismuthhydroxyd entschwefelt, filtrirt und auf 500 Ccm. verdünnt.

1 Ccm. der Lösung enthält also 0,001548 Grm. Sb_2O_3 (Lösung I).

II. 5 Grm. $Sb_2O_7H_2K_2 + 6$ aq = 2,9540 Grm. Sb_2O_5 wurden in Wasser gelöst, mit Kalilauge übersättigt und auf 50 Ccm. verdünnt.

1 Ccm. dieser Lösung enthält 0,05908 Grm. Sb_2O_5 (Lösung II).

Mit einigen Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt geben

0,2 Ccm der Lösung I, enthaltend 0,000309 Grm. Sb_2O_3,

einen bräunlichen Stich,

0,5 Ccm. der Lösung I, enthaltend 0,000774 Grm. Sb_2O_3,

einen deutlichen, schwarzen Niederschlag, während 0,5 Ccm. der Lösung I, auf 10 Ccm. verdünnt, sofort keinen Niederschlag geben, sondern erst nach einiger Zeit einen bräunlichen Stich zeigen.

10 Ccm. der Lösung II = 0,5908 Grm. Sb_2O_5 reagiren mit Silberlösung nicht, dagegen geben:

0,2 Ccm.	der Lösung	I = 0,00039 Grm.	Sb_2O_3 mit	nach 1 Stde.	einen bräunlichen Stich,
10,0 „	„ „	II = 0,59080 „	Sb_2O_5		
und					
0,5 „	„ „	I = 0,000774 „	Sb_2O_3 mit	nach 10 Min.	einen bläulichen Stich,
10,0 „	„ „	II = 0,59080 „	Sb_2O_5	nach 1 Stde.	einen schwarzen Niederschlag.

Wird Weinsäurelösung allein mit Kalilauge übersättigt und ammoniakalische Silberlösung zugesetzt, so kann sich nach einiger Zeit eine neutraltintenartige Färbung (beim Erwärmen sogar ein schwarzer Niederschlag oder ein Silberspiegel) bilden, welche mit überschüsssigem Ammoniak behandelt nicht völlig verschwindet. Bei der Untersuchung von weinsäurehaltigen Antimonlösungen wurde daher jeweils eine Controllprobe mit kalischer Weinsäure allein ausgeführt.

Umgekehrt trat der Fall ein, dass weinsaure Antimonlösungen, welche ihrer Entstehung nach Antimonoxyd, wenn auch in geringer Menge, enthalten mussten, auf Zusatz von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction, mit Silberlösung nicht reagirten. Erst auf Zusatz eines grossen Ueberschusses an Alkali trat die Reduction des Silbersalzes ein.

Kalilauge allein giebt bei längerem Stehen mit schwach ammoniakalischer Silberlösung ebenfalls eine Ausscheidung

von braunem Silberoxyd. Dieses löst sich zwar in überschüssigem Ammoniak, doch behält die Flüssigkeit meistens einen grauen oder braunen Stich. Um Täuschungen vorzubeugen, blieb daher die zu prüfende Antimonlösung etwa 2 Stunden lang an einem gegen Licht geschützten Orte und in einem verschlossenen Gefäss mit der Silberlösung stehen. Hatte sich innerhalb dieser Frist weder ein schwarzer Niederschlag, noch eine schwärzliche bis neutraltintenartige Färbung gebildet, so wurde die Flüssigkeit als oxydfrei betrachtet.

Zum Nachweis der Antimonsäure neben Antimonoxyd hat Jodkalium Verwendung gefunden.

Der Nachweis beruht bekanntlich darauf, dass nur ein Dreifach-Jodantimon, nicht aber das der Antimonsäure entsprechende Fünffach-Jodantimon existirt. Daher werden aus einer salzsauren Antimonsäurelösung auf Zusatz von Jodkalium zwei Aequivalente Jod abgeschieden. Antimonoxyd dagegen wird ohne Abscheidung von Jod als hellgelbes Antimontrijodid gelöst. [Bunsen.[1])]

I. Verhalten des Antimonpentasulfides beim Erhitzen.

1. Temperaturen bis 120°.

Th. Wilm macht in seiner Abhandlung: „Ueber Fünffach Schwefelantimon“[2]) auf die leichte Flüchtigkeit des Antimonpentasulfides beim Erhitzen aufmerksam und stellt fest, dass dieses bei einer Temperatur von 100° und darüber nicht unbedeutend an Gewicht verliert.

Diese Gewichtsabnahme scheint ihm „nicht nur in einer Verflüchtigung des Pentasulfides als solchem zu bestehen, sondern in einer Art Röstung, resp. in einer Oxydation.“ Beim Trocknen grösserer Mengen des Sulfids in einem Trockenschranke bei 110° oder höher machte sich nämlich „beim Oeffnen des Thürchens ein ziemlich dichter, weisser Rauch bemerkbar, welcher nichts anderes als ein Antimonoxyd ist.“

---

[1]) Ann. Chem. 106, und dies. Journ. 74, 355.
[2]) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 30, 428.

Diesen Rauch habe ich beim Trocknen meiner Niederschläge ebenfalls bemerkt und die Natur desselben festzustellen versucht.

Wilm hat zur Constatirung des Gewichtsverlustes seine Niederschläge auf einem Uhrglase im Trockenschranke erhitzt. Analoge Versuche haben ergeben, dass dabei mechanische Verluste stattfinden können, indem durch die Luftströmung im Thermostaten ganz feine Theilchen vom Uhrglase heruntergerissen werden.

Beim Erhitzen in einer hochwandigen Krystallisirschaale sind diese Verluste ausgeschlossen.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Sulfid war aus einer nach Bunsen's Vorschrift[1]) hergestellten salzsauren Antimonpentachloridlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, nur mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet Es ist orangeroth, u. d. M. amorph und homogen.

0,4470 Grm. Substanz ergaben 1,3240 Grm. $SO_4Ba = 40{,}68\,\%\,S$
0,4100 Grm. Substanz ergaben 1,2155 Grm. $SO_4Ba = 40{,}72\,\%\,S$
} $M(2) = 40{,}70\,\%\,S.$

Versuch 1:

Das Erhitzen wurde in einem gewöhnlichen, kupfernen Trockenkasten vorgenommen, wobei sich folgende Gewichtsabnahmen ergaben:

Gewicht des trocknen Pentasulfids	=	8,3225 Grm.
Gewicht der Schaale und Substanz	=	44,4295 „
4 Stunden bei 110°—112° erhitzt	=	44,4110 „
5 Stunden bei 108°—114° erhitzt	=	44,3870 „
3 Stunden bei 111° erhitzt	=	44,3740 „.

Jetzt wurde dicht über der Schaale, aber so, dass die Luft zur Substanz ungehindert Zutritt hatte, ein in der Mitte durchlochtes Uhrglas angebracht und

7 Stunden bei 109°—112° erhitzt. Gewicht = 44,3620 Grm.

---

[1]) Ann. Chem. 192, 305.

Die Wandung der Schaale ist blank, das Uhrglas hat sich mit einem dichten, gelbweissen Beschlag bedeckt.

6 Stunden lang bei 80°—105° erhitzt = 44,3600 Grm.
7 Stunden lang bei 115°—120° erhitzt = 44,3250 Grm.

Die Wandung der Schaale ist mit einer hellgelben, krystallisirten Substanz bedeckt. Der Beschlag am Uhrglas hat sich vermehrt.

Mit einem frischen Uhrglas überdeckt wird

4 Stunden lang bei 80°—90° erhitzt = 44,3248 Grm.

Am Uhrglase zeigt sich ein schwacher Beschlag und sind — besonders beim Lampenlicht — stark glänzende Kryställchen erkennbar. Die Krystallisirschaale wurde abermals mit einem frischen Uhrglase überdeckt, in einen durch Wasserdampf erwärmten Trockenschrank gegeben und

12 Stunden lang bei 98° erhitzt = 44,3242 Grm.

Die Schaalenwandung ist fast blank geworden und nur noch etwas grau angelaufen. Am Uhrglase ist wieder ein schwacher Beschlag bemerkbar.

Der an den Uhrgläsern festhaftende, am ersten Uhrglase ziemlich bedeutende Anflug, lässt schon mit blossem Auge stellenweise Krystallisation erkennen. U. d. M. zeigen sich theils rundliche Formen, theils gelbe, traubenförmig oder fadenförmig aneinander gereihte Krystalle, welche in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich sind. Auch mit Königswasser wurde eine Lösung erzielt, die nur Schwefelsäure, aber kein Antimon enthält. Darnach ist der sublimirte Körper Schwefel, ein Befund, der durch Folgendes seine Bestätigung findet:

Der Schwefelgehalt der ursprünglichen Substanz
beträgt . . . . . M(2) = 40,70 % S,
dagegen ergaben 0,3345 Grm. des erhitzten Sulfides
= 0,9615 Grm. SO_4Ba: 39,48 „ S.

Mindergehalt an Schwefel . . . . . = 1,22 %.
Das ursprüngliche Gewicht der angewendeten Substanz ist = 8,3225 Grm.
der Verlust beim Erhitzen beträgt . . . . . = 0,1053 Grm.
woraus sich eine Gewichtsabnahme von . . . . . = 1,26 %
berechnet.

Die Farbe des Pentasulfides ist durch das Erhitzen etwas dunkler geworden. Die entschwefelte, kalische Lösung desselben giebt mit ammoniakalischer Silberlösung nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag, was bei der ursprünglichen Substanz nicht der Fall war. Der mikroskopische Befund ergiebt keinerlei Aenderung.

Ein Theil der erhitzten Substanz wurde am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und haben

0,3230 Grm. Sb_2S_5 0,7980 Grm. SO_4Ba = 33,93 % S

ergeben.

Versuch 2:

Wie oben erwähnt, hatte sich bereits bei einer Temperatur von 85°—90° am Uhrglase ein weissgelber Beschlag gezeigt. Gleichzeitig aber war die — durch das vorhergehende Erhitzen des Präparates auf 115°—120° mit Schwefel bedeckte — Wandung des Krystallisirgefässes blank geworden. Es lag daher die Annahme nahe, dass bei so niederer Temperatur überhaupt keine Zersetzung des Pentasulfides stattfindet, dass vielmehr der bereits abgeschiedene Schwefel weiter sublimirt sei und sich am Uhrglase niedergeschlagen habe.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurden 3,4900 Grm. frische Substanz abgewogen und das überdeckende Uhrglas nach jedem Versuche gewechselt.

4 Stunden lang bei 54°—59° erhitzt: Kein Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

3 Stunden lang bei 75° erhitzt: Kein Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

3 Stunden lang bei 85°—90° erhitzt: Schwacher Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

2 Stunden lang bei 90°—100° erhitzt: Reichlicher Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

1½ Stunde lang bei 90°—95° erhitzt: Reichlicher Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

8 Stunden lang bis 90° erhitzt: Reichlicher Beschlag am Uhrglas; Wandung der Schaale blank.

Dabei haben die verwendeten 3,4900 Grm. Sb_2S_5 0,0170 Grm., d. h. 0,49 % an Gewicht verloren.

Versuch 3:

Auch die übrigen im Verlaufe dieser Arbeit aus den verschiedensten pentavalenten Antimonverbindungen hergestellten Sulfide lieferten ähnliche Resultate, von denen nur noch die Folgenden angeführt werden sollen:

Das Präparat ist aus Schlippe'schem Salze gewonnen, über Schwefelsäure getrocknet und wiegt 0,6272 Grm.

Krystallisirschaale und Substanz					= 10,2592	Grm.
3	Stunden lang bei	95°—100°	erhitzt		= 10,2575	„
17	„ „ „	80°—95°	„		= 10,2500	„
3	„ „ „	100°—114°	„		= 10,2460	„
6	„ „ „	110°—115°	„		= 10,2400	„
6	„ „ „	110°—120°	„		= 10,2320	„
2	„ „ „	105°	„		= 10,2317	„
12	„ „ „	85°—95°	„		= 10,2300	„

0,6272 Grm. Substanz haben 0,0292 Grm. = 4,65 % abgenommen.

2. Temperaturen von 120°—150°.

Versuch 4:

Das verwendete Material ist das Eingangs erwähnte mit 40,70% S.

Gewicht der Substanz = 2,8140 Grm.

Das Erhitzen wurde ohne Uhrglasüberdeckung vorgenommen und zwar

$^1/_4$ Stunde lang bei 120°—125°.

Bei ca. 120° zieht ein weisser Rauch von der oberen Oeffnung des Trockenschrankes weg. Das durchgesteckte Thermometer bedeckt sich an der Stelle, wo es aus dem Kasten herausragt, mit Schwefel. Die Wandung der Krystallisirschaale ist grau angelaufen.

Jetzt wurde $^1/_4$ Stunde lang bei 135° und
abermals $^1/_4$ „ „ „ 140° erhitzt.

Das Präparat hat sich allmählich dunkler gefärbt und ist rothbraun geworden.

Nach 2stündigem Erhitzen bei 150°

beginnt die Substanz an einer Stelle am Rande der Schaale blauschwarz zu werden; alles übrige ist rothbraun geblieben. Die Gewichtsabnahme beträgt 0,1555 Grm. = 5,53%.

Aus 0,2835 Grm. des braunrothen Theiles
wurden 0,7235 Grm. $SO_4Ba = 35{,}05\,\%$ S erhalten,
was einem Verlust von $5{,}62\,\%$ S entspricht.

Mit Schwefelkohlenstoff extrahirt liefern
0,2590 Grm. Substanz 0,6060 Grm. $SO_4Ba = 32{,}14\,\%$ S.

Die rothe und auch die blauschwarze Masse sind homogen und amorph.

Die Temperatur wurde jetzt längere Zeit
andauernd auf 140°—150° gehalten.

Die Schaalenwandung bedeckt sich zuerst wieder mit Schwefel, der aber rasch wegsublimirt. Beim jeweiligen Oeffnen des Schrankes zeigt sich ein starker Rauch, der auch der oberen Oeffnung entströmt. Das Sulfid färbt sich allmählich schwarz.

Dieser Farbenumschlag geht in allen — bei Temperaturen bis 150° beobachteten — Fällen langsam und ungleichmässig vor sich. Erst schwärzt sich ein kleiner Theil am Rande der Schaale, dann schreitet die Zersetung nach der Mitte zu fort, wobei jedoch einzelne Stellen hartnäckig schmutzig-roth bleiben und sich nicht weiter verfärben.

Im vorliegenden Falle wurde das an diesem Punkte angelangte Präparat in einer Achatschaale nochmals aufs Feinste zerrieben, wieder in die Krystallisirschaale zurückgeben und gewogen.

Gewicht der Substanz = 1,6520 Grm., Schaale und Substanz = 39,0970 Grm.
Nach 24stündigem Erhitzen bei 150° . . . . . = 39,0905 „
und nach weiteren 24 Stunden bei 150° . . . . . = 39,0900 „

Das Sulfid hat dabei eine gleichmässige, blauschwarze Färbung erhalten.

0,3535 Grm. ergaben 0,7330 Grm. $SO_4Ba = 28{,}47$
0,4285 „ „ 0,8805 „ $SO_4Ba = 28{,}22$ } M(2) = 28,35 % S.

Ein Theil wurde mit Schwefelkohlenstoff erst 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, dann $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler behandelt:

0,2650 Grm. ergaben 0,5430 Grm. $SO_4Ba = 28{,}14\,\%$ S.

Es ist also kein durch Schwefelkohlenstoff extrahirbarer Schwefel mehr verhanden.

Darnach ist der blauschwarze Körper, dessen vollkommene Homogenität mikroskopisch festgestellt wurde, Antimontrisulfid, das jedoch nicht die geringste Spur von Krystallisation aufweist. Diese amorphe Modification wurde bei der angegebenen Temperatur wiederholt, manchmal auch mit krystallinischer Substanz vermischt, erhalten, ist jedoch nicht beständig und verwandelt sich nach einiger Zeit in das gewöhnliche krystallinische Trisulfid um.

Ein im verschlossenen Wägeröhrchen — also unter Luftabschluss — vorgenommener Parallelversuch ergab ebenfalls schwarzes Trisulfid. Der abgeschiedene Schwefel hatte sich im oberen Theil des Röhrchens an der Wandung festgesetzt.

3. Temperaturen von 150°—230°.

Versuch 5:

Das wiederholt erwähnte Pentasulfid mit 40,70% S findet Verwendung.

Gewicht der Substanz = 1,6125 Grm.,
Gewicht der Schaale + Substanz = 37,7205 Grm.

Zunächst wurde bei 150° erhitzt, bis eben wieder eine Stelle am Rande der Schaale schwarz geworden war.

Die Wägung ergab				= 37,5330	Grm.
Nach 48	Stunden	bei	155°	= 37,4410	„
„ 24	„	„	160°	= 37,4290	„
„ 24	„	„	190°	= 37,3940	„
„ 24	„	bis	190°	= 37,3680	„
„ 20	„	„	195°	= 37,3510	„
„ 10	„	„	200°	= 37,4000	„.

Das Präparat zeigte jetzt eine Reihe von Farben: eine kleine Parthie in der Mitte der Schaale und am Rande hat ihre ursprüngliche Farbe kaum geändert, andere Theile sind blauschwarz, schwarzbraun, rothbraun, schmutzig-gelb, grau und weiss gefärbt.

Nach weiteren	24	Stunden	bei 210°—215°	= 37,2830	Grm.
Nach	24	„	„ 210°—215°	= 37,2670	„
„	10	„	„ 210°—215°	= 37,2655	„
„	6	„	„ 215°—225°	= 37,2655	„
„	6	„	„ 230°	= 37,2655	„.

Die Substanz ist schmutzig weiss, mit einem Stich ins Gelbe. U. d. M. weiss, homogen und mikrokrystallinisch. Sie wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen im Tiegel schmilzt sie und entwickelt einen weissen Rauch, der sich an kälteren Stellen niederschlägt. Sie ist in Chlorwasserstoffsäure, Weinsäure und Kalilauge löslich. Die kalische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silber einen schwarzen Niederschlag, die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Jodkalium kein Jod ab.

0,2075 Grm. der in Salzsäure gelösten und mit Königswasser oxydirten Substanz geben mit Cl_2Ba keinen Niederschlag; nach längerem Stehen tritt eine ganz unbedeutende Trübung ein.

Bei dem vorliegenden Versuche haben die verwendeten 1,6125 Grm. Pentasulfid eine Gewichtsabnahme von 0,4550 Grm. = 28,22% erlitten.

Der Berechnung nach müssen 1,6125 Grm. Sb_2S_5, um sich in Sb_2O_4 zu verwandeln, 0,3830 Grm. = 23,75%, und um sich in Sb_2O_3 zu ververwandeln, 0,4555 Grm. = 28,25% an Gewicht verlieren.

Der Gewichtsverlust von 0,4550 Grm. beweist also — in Uebereinstimmung mit dem qualitativen Befund — dass sich das Fünffach-Schwefelantimon in Antimonoxyd umgewandelt hat.

Zum directen Nachweise, dass bei einer Temperatur bis zu 230° eine Verflüchtigung von Antimonoxyd nicht stattfindet, wurde Präparat A III(2) [vgl. Versuch 30] mit 40,07% S verwendet, ausserdem ein aus pyroantimonsaurem Kali durch Schwefelwasserstoff [C I(3) Versuch 40] und ein aus Schlippe'schem Salze mittelst Salzsäure gefälltes Antimonpentasulfid [D. I(2) Versuch 43].

Ersteres enthielt 39,95 %, letzteres 40,00 % S. Beide waren nur mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die in einem Porzellanschiffchen befindlichen Substanzen in eine weite, horizontal durch den Trockenkasten gesteckte Glasröhre gebracht und in zwei kleinen Kölbchen Weinsäurelösung und verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorgelegt wurde. Der ganze Apparat war mit einer langsam wirkenden Saugpumpe in Verbindung gesetzt. Es ist zunächst 1 Stunde lang auf 190°—210° erhitzt und gleichzeitig Sauerstoff eingeleitet, dann bei einer auf 220° bis 225° erhöhten Temperatur Luft durchgesaugt worden. Nach etwa 6 Tagen waren die Sulfide in Oxyde verwandelt, die vorgelegten Flüssigkeiten aber antimonfrei.

Dagegen zeigten sie sich bereits antimonhaltig, als bei einem weiteren Experimente die Temperatur auf 260°—263° gesteigert worden war.

Mehrere Versuche, Antimonpentasulfid direct über der Flamme in einem offenen Porzellantiegel in reines Antimonoxyd zu verwandeln, haben ein negatives Resultat ergeben. Die rothe Substanz verwandelt sie zwar schon bei einer Temperatur von 200° ziemlich rasch in ein grauweisses Pulver, besonders wenn man die Masse mit einem Platindrahte häufig umrührt, das entstandene Oxydationsprodukt war aber in allen Fällen antimonsäurehaltig.

Versuch 6:

Durch die nachfolgenden Experimente, bei denen wieder A. III(2), C. I(3) und D. I(2) Verwendung fanden, wurde das Temperaturminimum der Zersetzung und derjenige Punkt genauer festzustellen versucht, bei welchem die Substanz schwarz zu werden beginnt. Die Sulfide sind dabei gleichzeitig bei langsam, aber stetig zunehmender Temperatur erhitzt worden. (Siehe Tabelle Seite 165).

Anders können sich dagegen mechanische Gemenge von Antimonsulfid und Schwefel verhalten. Bei einem — später unter Versuch 28 angeführten — Präparate, das seiner Her-

	Das Erhitzen erfolgt:		Das Erhitzen erfolgt:		
	Im Trockenkasten		In einer weiten, offenen Röhre	Im Schwefelsäurebad	
	Die Substanz befindet sich:		Die Substanz befindet sich:		
	In einer Krystallisirschaale mit Uhrglas so überdeckt, dass die Luft überall Zutritt hat	In einem verschlossenen Wägeröhrchen (Luftabschluss)	In einem Porzellanschiffchen (Luftzutritt)	In einer kleinen Kugelröhre. (Beschränkter Luftzutritt)	In einem zugeschmolzenen Kugelröhrchen. (Luftabschluss)
Präparat	Schwefelabscheidung (an Uhrglas und Schaalenwandung) ist bemerkbar bei:		Die Substanz beginnt schwarz zu werden bei:		
A III(2) mit 40,07 % S	87°—90°	89°—91°	170°—180°	205°—210°	200°—202°
C I(3) mit 39,95 % S	85°—87°	85°—86°	175°—180°	215°—220°	220°—230°
D I(2) mit 40,00 % S	85°	85°—87°	180°—190°	215°	220°—225°

stellung nach annähernd der Zusammensetzung Sb_2S_3+2S entsprach (41,54% S), erfolgte der Farbenumschlag beim Erhitzen im Trockenschranke schon bei 106° und als die — vorher bei 98° getrocknete — Substanz mit CS_2 a. Rk. extrahirt wurde, war sie nach etwa 2 Stunden ebenfalls schwarz geworden.

Als jedoch derselbe Niederschlag unter analogen Verhältnissen — nur befand er sich im ersten Falle in einem offenen Wägeröhrchen, jetzt aber auf einem Uhrglase — wieder bei 106° getrocknet wurde, trat der Umschlag in Schwarz nicht ein; die Farbe blieb orange.[1])

Die beim Erhitzen des Pentasulfides auf 80°—85° durch Sublimation des Schwefels entstehenden Verluste waren in

[1]) Darnach sind die verschiedenen Angaben über das Schwarzwerden des Goldschwefels, wobei in erster Linie die Reinheit des Präparates in Betracht kommt, erklärlich. Classen in Ber. 16, 1071 findet für Handelswaare = 110°, Wilm in Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 431 dagegen = 180°.

allen beobachteten Fällen ganz unbedeutend. Trotzdem liegt die Möglichkeit nahe, dass das Fünffach-Schwefelantimon schon bei geringer Wärme ganz oder grössten Theils in Trisulfid und Schwefel zerfällt, letzterer sich jedoch, der weit unter seinem Siedepunkte liegenden Temperatur halber, nur spurenweise verflüchtigen kann.

Zur Entscheidung hat wieder Präparat A III(2) Verwendung gefunden, welches über Schwefelsäure getrocknet 40,07% S und nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff 38,41% S enthielt.

Je $^1/_2$ Grm. dieser Substanz wurde im Trockenkasten

a) 15 Stunden lang bei 50° erhitzt und ergab nach der Extraction mit CS_2 = 38,18% S.

b) 15 Stunden lang bei 70° erhitzt und ergab nach der Extraction mit CS_2 = 38,12% S.

c) 15 Stunden lang bei 90° erhitzt und ergab nach der Extraction mit CS_2 = 38,12% S.

Nachdem ferner das in den Versuchen 1 mit 4 benützte Sulfid, welches 40,70% S und nach der Extraction mit CS_2 = 35,42° S enthielt, nach mehrtägigem Erhitzen bis zu 120° noch:

39,48% S und nach der Extraction mit CS_2 = 33,93% S,

nach ca. 3stündigem Erhitzen bis zu 150°:

35,05% S und nach der Extraction = 32,14% S,

und schliesslich andauernd auf 150° erhitzt:

28,47% S und mit CS_2 behandelt = 28,22% S

ergab, ist der Schluss berechtigt, dass das Antimonpentasulfid, wenigstens bei Temperaturen bis 150°, nur allmählich zerfällt.

Durch eine grosse Anzahl später aufgeführter Untersuchungen ist ausserdem festgestellt worden, dass eine noch feucht mit CS_2 extrahirte Substanz genau so viel Schwefel abgiebt, als dasselbe vorher kurze Zeit bei 110° getrocknete Präparat.

4. Temperaturen über 230°.

Versuch 7:

Die wenig übereinstimmenden Angaben über das Verhalten des Antimonpentasulfides beim Glühen gaben Veranlassung,

auch dieser Frage näher zu treten. Die erhaltenen Resultate erwiesen, dass der Zersetzungsprocess einerseits von der angewendeten Temperatur, andererseits von der Luftzufuhr abhängig ist und zwar lassen sich 3 Arten der Umsetzung unterscheiden:

a) Bei ungehindertem Luftzutritte.

α) Antimonpentasulfid verwandelt sich beim Erhitzen auf einem Porzellandeckel direct über der Flamme zunächst in schwarzes Trisulfid und Schwefel, der sich gewöhnlich entzündet, mit blauer Flamme verbrennt und nur bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirbar ist.

Wird das schwarze Trisulfid bei einer Temperatur bis zu 300° weiter erhitzt, so geht es, ohne zu schmelzen, in ein gelbes, beim Erkalten weisses Pulver über, während Antimonoxyd, vermengt mit schwefliger Säure, als dicker weisser Rauch entweicht. Als Endprodukt wird ein schwefelfreier, weisser Rückstand erhalten, der in Weinsäure, Salzsäure und Kalilauge nicht vollkommen löslich ist und ein Gemisch von Antimonoxyd und Antimonsäure darstellt, das sich bei andauerndem Erhitzen über dem Gebläse in die Verbindung Sb_2O_4 überführen lässt.

β) Setzt man Antimonpentasulfid bei Luftzutritt einer von Anfang an 300° übersteigenden Temperatur aus, indem man es z. B. auf eine rothglühende Porzellanplatte bringt, so entsteht zunächst wieder schwarzes Trisulfid. Sobald sich dieses aber zum Theil weiter zersetzt hat, d. h. sobald ein Gemenge von Trisulfid und Tetroxyd vorliegt, beginnt die Masse sich aufzublähen und zu schmelzen. Wird so lange weitergeglüht, bis keine Dämpfe mehr Entweichen, so hinterbleibt ein verhältnissmässig geringfügiger, schwefelhaltiger, aus Spiessglanzglanz (Vitrum Antimonii) bestehender Schmelzrückstand, der nach dem Erkalten stellenweise schwarz, gelb nnd roth gefärbt ist.

Zu demselben Resultate gelangt man auch, wenn das Fünffach-Schwefelantimon anfänglich schwach erhitzt, die Temperatur dann aber gesteigert wird, bevor aller Schwefel verbrannt ist, also ehe das schwarze Trisulfid sich vollständig in Tetroxyd umgesetzt hat.

b) Bei beschränktem Luftzutritt.

Erhitzt man Antimonpentasulfid in einer oben offenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase, so wird es schwarz, der abgeschiedene Schwefel sublimirt weg und verbrennt an der Oeffnung des Rohres. Die Substanz bläht sich dann auf und beginnt zu schmelzen. Nach mehrstündigem Glühen über der Gebläseflamme besteht der Rückstand der Hauptsache nach aus krystallinischem Trisulfid. In geringer Menge hat sich Antimonxyd gebildet und ist als solches mit schwefliger Säure vermengt entwichen, theils auch in Tetroxyd umgewandelt worden und letzteres ist partiell mit einer entsprechenden Menge von Trisulfid zusammengeschmolzen.

Es hinterbleibt daher am Boden der Röhre schwarzes krystallinisches Schwefelantimon, dicht darüber hat sich die Wandung mit rothem und gelbem Antimonglas und noch etwas höher mit Antimontetroxyd belegt.

c) Bei Luftabschluss.

Wird die Zersetung in einer zugeschmolzenen Röhre vorgenommen, so ergeben sich als Endprodukte schwarzes Antimontrisulfid und Schwefel.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Sb_2S_5 zersetzt sich von 85°—90° ab unter Abscheidung von Schwefel.

2. Die Zersetzung ist eine allmähliche und nimmt mit steigender Temperatur zu.

3. Sb_2S_5 lässt sich im Trockenschranke bei Temperaturen bis zu 150° in schwarzes, amorphes Trisulfid, bei weiterem Erhitzen bis zu 230° in Antimonoxyd überführen, ohne dass eine Verflüchtigung des letzteren eintritt.

4. Der beim Erhitzen bis zu 230° entweichende Rauch ist Schwefel.

5. Die Zersetzungsprodukte beim Erhitzen über 230° sind je nach Temperatur und Luftzufuhr verschieden. Bei genügendem Luftzutritte können sich je nach der Art des Glühens

Antimonoxyd oder Antimonglas bilden; bei beschränktem Luftzutritte entsteht der Hauptsache nach, bei Luftabschluss ausschliesslich Antimontrisulfid.

II. Einwirkung des kochenden und des kalten Wassers auf Antimonpentasulfid.

Versuch 8:

Bei der im Abschnitt V ausführlich abgehandelten Darstellung von Pentasulfiden aus den verschiedenartigsten pentavalenten Antimonverbindungen, sind, hauptsächlich beim Ausfällen und Reinigen grösserer Sulfidmengen, wiederholt Erscheinungen zu Tage getreten, welche auf eine Zersetzung der Niederschläge bei längerer Berührung mit Wasser, insbesondere in der Siedehitze, hinwiesen und eine Reihe von einschlägigen Versuchen veranlassten. Dabei hat es sich gezeigt, dass die verschiedenen Präparate der Hauptsache nach und zwar hinsichtlich ihrer Endzersetzungsprodukte ein gleichartiges Verhalten aufweisen, wogegen unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliche Nebenerscheinungen auftreten können, welche die variirenden Litteraturangaben über die Einwirkung des Wassers auf Pentasulfid verursacht haben dürften.

Da es sich ausserdem ergab, dass die Zersetzung der Substanz eine allmähliche ist und bis zu Ende des Processes verschieden weit vorgeschrittene Zersetzungsprodukte nebeneinander als Gemenge auftreten, musste von der quantitativen Analyse abgesehen werden. Doch hat der qualitative Befund bei der grossen Anzahl von Versuchen hinreichend Aufschluss gewährt, da von jeder der später angeführten Gruppen A mit E durchgängig mehrere Repräsentanten sowohl in frisch gefälltem, noch feuchtem, als auch in getrocknetem Zustande verwendet und mit reinem, kochendem Wasser im offenen Erlenmeyerkolben, wie auch am Rückflusskühler theilweise oder vollkommen zersetzt worden sind.

Die aus den zahlreichen Versuchen sich ergebenden Resultate sind in folgendem Beispiele zusammengefasst worden:

Werden 0,3 Grm. bis 0,5 Grm. Pentasulfid in einem Erlenmeyerkolben mit 250 Ccm. bis 300 Ccm. Wasser a. Rk.

zum Kochen erhitzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und nach 1—2 Stunden setzt sich im Kolbenhalse, später auch im Vorstosse, krystallisirter Schwefel an, der meistens hellgelb, fast weiss, aber auch röthlich gefärbt sein kann. Nach 10—12-stündigem Erhitzen ist das Sulfid, dessen Farbe durch die rasch zunehmende Schwefelabscheidung zunächst etwas heller wird, der Hauptsache nach noch amorph, stellenweise aber bereits mit weissen und gelben, vereinzelt auch mit blauschwarzen, krystallinischen Theilchen vermengt. Wird mit dem Kochen fortgefahren, so macht sich von jetzt ab eine deutliche Verfärbung der Substanz bemerkbar, indem die Farbe zusehends dunkler wird und nach durchschnittlich 35 Stunden ins Braune, nach 40—45 Stunden ins Schwarze umschlägt, während sich an der Wandung des Vorstosses mehr und mehr Schwefel angelegt hat.

In diesem Stadium der Zersetzung beobachtet man u. d. M.

1. weiss und gelb gefärbten Schwefel in kleinen, zusammenhängenden Kryställchen neben einem mattweissen, undeutlich krystallinischen Körper;

2. als Hauptmasse eine blauschwarze, krystallinische Substanz, deren qualitative Untersuchung Antimontrisulfid ergab und

3. röthes, noch nicht zersetztes Pentasulfid, das sich beim Kochen zu kleinen Kugeln und Knollen zusammengeballt hat und in dieser Form die Zersetzung verzögert, indem sich die Einwirkung des Wassers zunächst nur auf die Oberfläche derselben erstrecken und diese in schwarzes Trisulfid umwandeln kann. Letzteres nimmt einen wesentlich geringeren Raum ein, als die ursprüngliche Substanz, so dass zwischen der krystallinischen, schwarzen Oberfläche und dem darunter befindlichen rothen Pentasulfid ein Schwindraum entsteht, der in dem Maasse zunimmt, als die Trisulfiddecke stärker wird, bis diese endlich platzt und theilweise abfällt. Man beobachtet daher u. d. M. vielfach Formen, welche einer geöffneten Haselnuss gleichen: in einer blauschwarzen Schaale steckt als Kern das unzersetzte, rothe Sulfid, während nebenan der abgefallene Schaalentheil liegt.

Der Zersetzungsprocess lässt sich deshalb beschleunigen, wenn man die Substanz von Zeit zu Zeit in einer Achatschaale zerreibt, andernfalls sind weitere 2—3 Tage nöthig, um eine völlige Umwandlung in schwarzes Trisulfid zu erreichen.

Vom 4. oder 5. Tage an ist dann abermals ein langsamer Farbenwechsel zu unterscheiden, wobei das blauschwarze Sulfid in Dunkelbraun, später in Rothbraun von immer lichter werdender Nuancirung übergeht, dabei jedoch krystallinisch bleibt und sich lediglich in der Färbung verändert hat.

Dieses Abblassen der Farbe nimmt in den nächsten Tagen weiterhin zu, bis dann am 7. oder 8. Tage ein fleischfarbiger und nach 10—12 Tagen ein schmutzig-weisser, krystallinischer Rückstand erhalten wird, der sich, mikroskopisch betrachtet, als eine Uebertragung des schwarzen Trisulfids ins Weise bezeichnen lässt.[1]) Vereinzelt ist dieser Rückstand jedoch auch in gut ausgebildeten Säulen, welche mitunter an dem einen Ende eine keulenartige Verdickung aufwiesen, erhalten worden.

Die qualitative Analyse dieses Zersetzungsproduktes ergiebt Antimonoxyd, daneben findet sich, allerdings nur in einzelnen Fällen und in sehr geringer Menge, Antimonsäure und endlich — wenigstens beim Erhitzen a. Rk. — krystallisirter Schwefel vor. Hat man dagegen das Kochen in einem offenen Erlenmeyerkolben vorgenommen, so wird bei vollkommen durchgeführter Zersetzung, oft sogar schon viel früher, keine Spur von Schwefel mehr vorhanden sein, weil dieser von den Wasserdämpfen mit fortgeführt wird und gesondert für sich aufgefangen werden kann. Da nun ferner durch anhaltendes Kochen nicht unbedeutende Antimonoxydmengen in Lösung gebracht werden können, so sind bei Anwendung von ziemlich viel Wasser mehrmals scheinbar vollkommene Lösungen des Pentasulfids erhalten worden oder es ist höchstens ein ganz unbedeutender, aus wasserhellen und bräunlichen Kryställchen bestehender Rückstand hinterblieben, der, in der Flüssigkeit suspendirt bleibend, eine schwache, röthlichbraune Trübung derselben hervorruft.

---

[1]) Das Grauspiessglanzerz zeigt sich bisweilen in Weissspiessglanzerz verwandelt (Pogg. Ann. 11, 378).

Bei continuirlichem Kochen bleibt das Wasser bis zu Ende der Zersetzung klar. Wird intermittirend gekocht, so entsteht beim jeweiligen Erkalten in den ersten Tagen eine gelbe, später eine weisse Trübung, die beim Erhitzen wieder in Lösung gebracht werden kann. Als Endprodukt resultirt eine wasserhelle, selten schwach gelb gefärbte, neutrale Flüssigkeit, aus welcher beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff alles Antimon in orangerothen Flocken gefällt wird. Beim Erkalten trübt sie sich unter Abscheidung eines schmutzig-weissen Niederschlages von Antimonoxyd und wird sie bis auf einige Ccm. eingedampft, so fällt ein zweiter Niederschlag, der bald feinkrystallinisch, bald blättrig und seideglänzend ist und dann u. d. M. betrachtet aus durchsichtigen Platten und undurchsichtigen, krystallinischen, opalglänzenden Theilchen besteht.

Der qualitative Befund ergiebt abermals Antimonoxyd, neben dem sich hin und wieder auch etwas Antimonsäure nachweisen lässt. Die stark concentrirte Flüssigkeit enthält jedoch immer noch Spuren von Antimon und erst wenn man sie über Schwefelsäure zur Trockene bringt und dann mit kaltem Wasser aufnimmt, wird eine antimonfreie Lösung erhalten, die aber unterschwefligsaures und schwefligsaures Alkali enthält und zwar je nach der Dauer des Zersetzungsprocesses bald ersteres, bald letzteres vorherrschend.

Um die Bildung der genannten Salze erklärlich zu finden, muss die Tage lang dauernde Einwirkung des siedenden Wassers auf das Glasgefäss in Betracht gezogen werden, welche — obgleich meist böhmisches Glas zur Verwendung kam — so stark ist, dass mehrere Kolben, ohne äussere Ursache, während des Versuches plötzlich zersprangen.[1])

Das aus dem Alkali des Glases durch den Einfluss des kochenden Wassers entstandene Aetzalkali wirkt in erster Linie auf den abgeschiedenen Schwefel, in geringem Maasse allerdings auch auf die Antimonverbindungen ein, weshalb sich in

[1]) Von der Benutzung eines Metallgefässes ist Abstand genommen worden, nachdem ein verwendeter Kupferkolben auf seiner Innenfläche in Kupfersulfid umgewandelt wurde, das sich mit der Zeit blättrig ablöste und den Rückstand in starkem Maasse verunreinigte.

den Anfangsstadien der Zersetzung in dem Wasser neben Schwefelalkali auch geringe Mengen Sulfantimoniat nachweisen lassen. Beide Verbindungen werden — die eine durch den Sauerstoff, die andere durch die Kohlensäure der Luft — oxydirt, resp. zersetzt und veranlassen so die Bildung des genannten unterschwefligsauren und schwefligsauren Salzes.

Durch die schwefellösende Wirkung des Aetzalkalis wird es auch erklärlich, warum in zwei Fällen beim Kochen a. Rk. der im Verlaufe des Processes in Kryställchen abgeschiedene Schwefel verschwand und eine vollkommene Lösung erzielt wurde, trotzdem mechanische Verluste desselben erprobter Massen vollständig ausgeschlossen waren.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die dem Glase entstammenden Verunreinigungen leicht zu Täuschungen Veranlassung geben[1]) und den Zersetzungsprocess complicirter erscheinen lassen, als er in Wirklichkeit ist; denn thatsächlich vollzieht er sich so, dass das Fünffach-Schwefelantimon — wohl ausschliesslich in Folge der lange einwirkenden Siedetemperatur des Wassers — zunächst in schwarzes Trisulfid und Schwefel zerfällt:

$$1. \qquad Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2\,S$$

und dann weiterhin durch den Einfluss des Wassers in Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff umgewandelt wird.

$$2. \qquad Sb_2S_3 + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,SH_2.$$

Darnach ist das Auftreten des Schwefelwasserstoffs erst dann denkbar, wenn der Zerfall des pentavalenten Sulfids in Trisulfid und Schwefel beginnt. Nachweisbar aber entwickelt sich dieses Gas vom ersten Augenblicke des Kochens an, bevor noch die geringste Zersetzung oder Schwefelabscheidung eingetreten ist; es entsteht selbst dann, wenn Pentasulfid längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung bleibt, und damit steht im Zusammenhange, dass auch dort, wo die Zersetzung nur bis

[1]) So ist z. B. in Folge der Anwesenheit von unterschwefligsaurem Alkali neben Antimonoxyd beim schwachen Ansäuern der Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure die Bildung von Antimonzinnober beobachtet worden.

zum eben beginnenden Schwarzwerden des Sulfids durchgeführt wurde, die Flüssigkeit bereits wechselnde Mengen von Antimonoxyd in Lösung enthält, woraus auf die directe Umsetzung:

3. $Sb_2S_5 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 3SH_2 + 2S$

geschlossen werden könnte.

Es haben sich jedoch hierfür keine sicheren Anhaltspunkte ergeben, dagegen hat es sich gezeigt — und soll später bewiesen werden —, dass alle in dieser Abhandlung erwähnten Pentasulfide keine solche, sondern variable Gemenge von $x\,Sb_2S_5 + y(Sb_2S_3 + 2S)$ sind, dass somit von vornherein Antimontrisulfid vorliegt und nur die Zersetzungen 1. und 2. Gültigkeit haben, deren gemeinsamer Effect dann allerdings auch dem Sinne der Gleichung 3. entspricht.

Der Process verläuft sohin in ähnlicher Weise wie beim trocknen Erhitzen des Pentasulfids unter Luftzutritt, nur, dass dort der Sauerstoff der Luft, hier aber das Wasser als oxydirendes Agens auftritt, weshalb dort schweflige Säure, hier jedoch Schwefelwasserstoff entweicht und neben Antimonoxyd, in normalen Fällen, krystallisirter Schwefel hinterbleibt.

Versuch 9:

Um zu constatiren, ob auch kaltes Wasser eine zersetzende Wirkung auf die pentavalente Schwefelantimonverbindung auszuüben vermag, wurden sowohl feuchte, als auch getrocknete Pentasulfide A bis E mit etwa 200 Ccm. Wasser versetzt, mit dem sie in theils offenen, theils verschlossenen Kolben andauernd in Berührung blieben und öfters umgeschüttelt wurden. In den Hals der verschlossenen Gefässe waren Bleipapierstreifen eingeklemmt worden, die sich sehr langsam bräunten und nach und nach schwarz wurden.

Als nach halbjährigem Stehen abfiltrirt wurde, war die Farbe der Rückstände unverändert, dagegen erwies sich die ursprünglich amorphe Substanz mit weissen, krystallinischen, durchsichtigen und undurchsichtigen Körnchen vermengt.

Die wasserhellen Filtrate reagiren neutral, scheiden nach vorhergehender Concentratition beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen flockigen Antimonniederschlag ab und ent-

halten Antimonoxyd neben Spuren von schwefelsaurem Alkali in Lösung.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur äussert sich demnach die oxydirende Einwirkung des Wassers auf Antimonpentasulfid oder — richtiger gesagt — auf das Gemenge $xSb_2S_5 + y(Sb_2S_3 + 2S)$; denn es ist zum Mindesten fraglich, ob reines Fünffach-Schwefelantimon im vorliegenden Falle, wo eine Zersetzung in Folge von Temperaturerhöhung ausgeschlossen ist, irgendwelche Veränderung erlitten hätte; es sei denn, dass Wasser dieser leichtzersetzlichen Verbindung gegenüber die Wirkung einer schwachen Säure besitzt.

III. Zersetzung des Antimonpentasulfids durch kochende und durch kalte Weinsäurelösung.

Versuch 10:

Um die Einwirkung der Weinsäure auf Antimonpentasulfid zu erproben, sind die Versuche des vorstehenden Abschnittes II mit den dortgenannten Präparaten und in derselben Art wiederholt worden, nur hat statt Wasser Weinsäurelösung von unterschiedlicher Concentration Verwendung gefunden.

Hierbei hat sich zwar im Allgemeinen eine Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Befunden ergeben, doch sind auch einige Unterschiede zu Tage getreten, welche auf dem sauern Charakter und dem lösenden Einflusse der Weinsäure den Antimonsauerstoffverbindungen gegenüber basiren. Erstere Eigenschaft ruft eine verhältnissmässig energischere Einwirkung auf das Antimonpentasulfid hervor, so dass die Zersetzung von 0,2 Grm. bis 0,5 Grm. in dem Zeitraum von 30—80 Stunden durchgeführt werden konnte. Die lösende Wirkung der Weinsäure kennzeichnet sich dadurch, dass die jeweiligen Rückstände vollkommen antimonfrei sind und nur aus krystallisirtem Schwefel bestehen, der aber häufig mit einem so vollkommenen, rothen Sulfidüberzug behaftet ist, dass erst der mikroskopische Befund seine eigentliche Natur erkennen lässt.

Beim Kochen im offenen Erlenmeyerkolben wird — aus den bereits erwähnten Gründen — kein oder ein ganz unwesentlicher Rückstand erhalten.

Ein weiterer Unterschied ergiebt sich dadurch, dass wiederholt Pentasulfide in Antimonoxyd übergeführt und als solches gelöst worden sind, ohne dass eine vorhergehende Umwandlung in schwarzes Trisulfid stattgefunden hätte.[1]) Wohl ist die Farbe der Sulfide im Verlaufe des Processes etwas dunkler geworden, aber eine Veränderung der amorphen Hauptmasse wurde in keinem Stadium beobachtet, wenn auch stellenweise u. d. M. schwarzes Trisulfid nachgewiesen werden konnte. Im Uebrigen verläuft diese Art der Zersetzung in der bereits geschilderten Weise, d. h. es entwickelt sich vom Beginn des Kochens ab ununterbrochen Schwefelwasserstoff und beim Erhitzen a. Rk. wird als Rückstand ausschliesslich krystallisirter Schwefel erhalten.

Nach beendigter Zersetzung sind die Weinsäurelösungen klar und meist farblos, seltener schwach gelb gefärbt. Beim Erkalten trüben sie sich nicht und können auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht werden. Sie sind vollkommen frei von jeder Schwefelverbindung, enthalten aber neben Antimonoxyd hin und wieder etwas Antimonsäure in Lösung.

[Dieselben Resultate sind beim Kochen mit Citronensäurelösung erhalten worden, während die Wirkung der Essigsäure mehr derjenigen des Wassers entspricht.]

Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist eine der Einwirkung des kalten Wassers entsprechende, aber stärkere Zersetzung des Fünffach-Schwefelantimons durch Weinsäure nachweisbar und es hat sich — im Gegensatze zu der Wilm'schen Angabe[2]) — gezeigt, dass jedes Pentasulfid im feuchten, wie im getrockneten Zustande (wobei es gleichgültig bleibt, ob das Trocknen des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur oder im Salzbade bei 110° erfolgt) schon in der Kälte einen Theil seines Antimons abgiebt und zwar um so mehr, je länger es mit der weinsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung ist.

---

[1]) Eine ähnliche Umsetzung ist bei der Verwendung von Wasser nur in einem einzigen Falle, beim Kochen im Sandbade, beobachtet, dann aber trotz vielfacher Versuche unter entsprechenden Verhältnissen — nicht wieder erhalten worden und hat deshalb im Abschnitte II keine weitere Erwähnung gefunden.

[2]) Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. 30, 441.

Fünffach-Schwefelantimon kann also weder mit kalten, noch weniger mit kochenden Weinsäurelösungen behandelt werden, ohne Zersetzungen zu erleiden und muss daher die Angabe verschiedener Autoren[1]), dass Antimonpentasulfid dann oxydhaltig sei, wenn es bei der Digestion mit Weinsäurelösung an diese Antimon abgebe, in dieser Fassung als unrichtig bezeichnet werden.

IV. Verhalten des Antimonpentasulfids gegen Chlorwasserstoffsäure.

Versuch 11:

Hinsichtlich der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Antimonpentasulfid findet sich in der Antimonlitteratur übereinstimmend die Angabe, dass Fünffach-Schwefelantimon in kochender, concentrirter Salzsäure löslich sei, und nur eine Abhandlung Geiger's[2]) erwähnt die weitere Thatsache, dass es von kalter, concentrirter Salzsäure grau gefärbt werde.

Da jedoch die Beobachtung gemacht wurde, dass auch verdünnte Salzsäure eine wesentliche Zersetzung desselben hervorruft, schien es darum nicht unwichtig, dieses Verhalten weiter zu verfolgen, weil die Fällung des pentavalenten Schwefelantimons in den meisten Fällen und speciell bei der Antimonbestimmung nach Bunsen aus salzsaurer Lösung bewirkt wird.

Zur Feststellung des Vorganges haben die möglichst fein geriebene Präparate A I[1]), A VI und B I(1) GS_{110} Verwendung gefunden und sind zu jedem Versuche 50 Ccm. Säure und 1 Grm. Pentasulfid verwendet worden.

1. Die Substanz bleibt mit HCl von 15° 5 Stunden lang in Berührung, worauf abfiltrirt wird.

Mit 2,5procent. HCl: Die Säure, auf der etwas roth gefärbter Schwefel schwimmt, färbt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sofort stark gelb und scheidet nach einiger Zeit orangerothe Flocken ab.

Die Farbe des Sulfides ist unverändert.

---

[1]) Vergl. Muspratt, techn. Chemie, III. Aufl. 1874, S. 819 und Wilm, Zeitschr. anal. Chem. **30**, 430.

[2]) Vergl Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. V. Aufl. II. Bd. S. 762.

Mit 5-, 10-, 15procent. HCl: Die Menge des obenaufschwimmenden, jetzt gelb gefärbten Schwefels, sowie des in Lösung gegangenen Antimons nimmt mit der Stärke der Säure zu.

Die Substanz zeigt keine wesentliche Aenderung.

Mit 20procent. HCl: Die Hauptmenge des Sulfides ist gelöst; der restirende Theil dunkelbraun geworden.

Mit 25procent. HCl: Nach $^1/_4$ Stunde grösstentheils Lösung, der aufschwimmende Schwefel ist roth gefärbt.

Nach 2 Stunden ist der ungelöste Theil schwarz und krystallinisch geworden. Nach 5 Stunden ist die schwarze Substanz ebenfalls der Hauptsache nach in Lösung gegangen, dafür aber ein nicht unbedeutender, hellorangegelber, flockiger Niederschlag entstanden, der bei der Extraction mit Schwefelkohlenstoff neben dem schwarzen krystallinischen Körper hinterbleibt.

Mit 30procent. HCl: Nach $^1/_4$ Stunde vollkommene Lösung. Der abgeschiedene Schwefel hat die Flüssigkeit milchig getrübt, zum Theil hat er sich zu orangeroth gefärbten Klümpchen zusammengeballt.

2. Die Substanz bleibt mit HCl von 15° 1 Monat lang in Berührung.

Mit 3,18procent. HCl: Etwas Antimon in Lösung; das Sulfid ist dunkler geworden.

Mit 5,5procent. HCl: Die Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff sofort einen orangerothen, flockigen Niederschlag, das Sulfid ist noch dunkler.

Mit 7procent. HCl: Es findet sich neben rothem Pentasulfid etwas schwarzes, krystallinisches Sb_2S_3 und Schwefel vor, daher schmutzig-braune Färbung der Substanz.

5% des Antimons befinden sich in Lösung.

Mit 10procent. HCl: Einige unzersetzte Pentasulfidknöllchen, im Uebrigen schwarzes Sb_2S_3 und Schwefel.

9% des Antimons sind in Lösung.

Mit 11,35- und 14,11procent. Säure: ebenso.

10% resp. 18% des Antimons sind gelöst.

Mit 20procent. HCl: Im Rückstand etwas schwarzes Sb_2S_3, röthlich gefärbter Schwefel und ausserdem wirder eine hellorangerothe, flockige Substanz.

68% des Antimons sind in Lösung gegangen.

Nach $2^1/_2$ Monaten hatte sich das mit 3,18procent. Säure überschüttete Pentasulfid ebenfalls in schwarzes, krystallinisches Trisulfid umgewandelt.

3. Die Substanz blieb mit HCl von 70°—80° 5 Minuten lang in Berührung.

Mit $2^1/_2$procent. Säure: Obenauf röthlicher Schwefel, beim Einleiten von SH_2 sofort flockiger Niederschlag. Die Substanz ist dunkler geworden.

Mit 5procent. HCl: Obenauf röthlicher Schwefel; bedeutende Mengen Antimon in Lösung; Farbe des Rückstandes noch dunkler.

Mit 10procent. HCl: Obenauf gelber Schwefel; Rückstand dunkelbraun; sehr viel Antimon in Lösung.

Mit 15procent. HCl: Etwas schwarzes, krystallinisches Sb_2S_3 und Schwefel im Rückstand; alles übrige in Lösung.

Mit 20procent. HCl: Zersetzung innerhalb zweier Minuten; Rückstand: Schwefel und etwas schwarzes Sb_2S_3.

Mit 25procent. HCl: Sofortige Zersetzung; der abgeschiedene Schwefel ist zum Theil braun gefärbt.

Mit 30procent. HCl: Sofortige Zersetzung; der abgeschiedene, ursprünglich roth überzogene Schwefel ist nach einiger Zeit schwarz gefärbt.

Bei allen diesen Versuchen macht sich, soweit nicht Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure zu stark vorherrschen, in der Flüssigkeit eigenthümlicher, leise an Phenol erinnernder Geruch bemerklich.

Versuch 12:

Etwa 70 Grm. bis 75 Grm. Antimonoxyd wurden nach Bunsen's Vorschrift oxydirt und aus der möglichst verdünnten Lösung das Antimon mittelst Schwefelwasserstoff zur Fällung gebracht. Der annähernd 100 Grm. wiegende Pentasulfidniederschlag ist dann mit der sauern Flüssigkeit zusammen

in einer Flasche aus braunem Glase, an einem vollkommen dunklen Orte aufbewahrt worden. Nach einigen Wochen zeigten sich in der orangerothen Substanz am Boden des Gefässes erst einzelne schwarze Punkte, welche nur langsam grösser wurden, später aber so rasch an Ausdehnung gewannen, dass im Verlaufe von ca. 6 Monaten die ganze Masse schwarz geworden und dabei auf den 10. Theil ihres ursprünglichen Volumens zusammengeschrumpft war. Nach dem Abfiltriren bestand der ausgewaschene Rückstand lediglich aus schwarzem, krystallinischem Trisulfid und gelbem, krystallisirtem Schwefel.

Ein kleiner Theil des Antimons findet sich in dem — 5,2% freie Säure haltenden — Filtrate in Lösung und kann daraus durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Eine analoge Zersetzung unter gleichen Bedingungen hat Brauner[1]) beobachtet, aber die Umwandlung der pentavalenten, rothen Verbindung in das schwarze Trisulfid der photochemischen Einwirkung der Sonnenstrahlen zugeschrieben, während sie lediglich durch den Säuregehalt der Flüssigkeit hervorgerufen wird, zumal ein ausgewaschener Pentasulfidniederschlag im destillirten Wasser seine Farbe nicht ändert, wenn er auch Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt ist.

Als Resultat des Versuches 11 ergiebt sich, dass Sb_2S_5 schon in kalter, verdünnter Salzsäure zum Theil löslich ist. Die Menge des in Lösung gehenden Antimons ist natürlich in erster Linie von der Stärke der Säure abhängig. Eine ganz schwache Säure bedarf mehrerer Tage, zum Mindesten mehrerer Stunden, um etwas Antimon in Lösung zu bringen, während eine 10—15procent. Säure schon innerhalb einer Stunde und in noch kürzerer Zeit nicht unbedeutende Mengen von Pentasulfid zersetzen kann. Erheblich stärker wird die lösende Wirkung in der Wärme und kommt mit zunehmender Temperatur auch in ganz schwacher, nur einige Procent enthaltender Säure zum Ausdruck.

Dies dürfte aber auch bei Gegenwart von SH_2, also bei der Fällung des Antimons aus salzsaurer Lösung mittelst des

[1]) Journ. Chem. Soc. 1895, S. 528.

genannten Gases Gültigkeit haben, ja es ist wahrscheinlich, dass die Einwirkung der Säure auf das im Entstehen begriffene Sulfid eine stärkere sein wird, als auf den bereits fertiggebildeten und getrockneten Körper. Es wird also ein Theil des in statu nascendi befindlichen Sulfides als Trichlorid unter Abscheidung von Schwefel wieder in Lösung gehen, und zwar um so mehr, je concentrirter oder je wärmer die saure Flüssigkeit ist. Nun hat es sich aber gezeigt, dass, wenn man Antimonpentasulfid mit 10procent. HCl etwa 1 Stunde lang auf 70° bis 80° erwärmt, dann abfiltrirt, das Filtrat wieder auf 70° bis 80° erhitzt und jetzt anhaltend mit SH_2 behandelt, das in Lösung gegangene Antimon vollständig als Trisulfid wieder abgeschieden wird, und daraus lässt sich schliessen, dass auch bei der Darstellung des Antimonpentasulfids aus schwach salzsaurer Flüssigkeit das entstandene Antimontrichlorid durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff wieder als Dreifach-Schwefelantimon — selbst bei einer Temperatur von 80° — gefällt werden kann. Da jedoch die trivalente Schwefelverbindung in starker Salzsäure ebenfalls nicht vollkommen unlöslich ist, wird mit zunehmendem Säuregehalt eine vollkommene Fällung des Antimons nicht mehr möglich sein und aus ganz concentrirter Säure in der Kälte wie beim Erhitzen durch Schwefelwasserstoff überhaupt keine Abscheidung mehr erfolgen, eine Annahme, die später in Versuch 25 ihre Bestätigung finden wird.

Als weiteres Resultat hat sich das Bestreben der Salzsäure, das amorphe, rothe Antimonpentasulfid in schwarzes, krystallinisches Trisulfid umzuwandeln, ergeben.[1])

Es haben also die bisher angeführten Versuche übereinstimmend den leichten Zerfall der pentavalenten Verbindung erwiesen und gezeigt, dass sie zunächst in schwarzes, krystallinisches Trisulfid, bei weiterer Zersetzung aber in Antimonoxyd umgewandelt wird.

---

[1]) Auch die Salpetersäure wandelt Fünffachschwefelantimon sofort in schwarzes Trisulfid und dann erst in Antimonsäure um, dagegen wirkt Schwefelsäure, auch in ziemlich starker Concentration, nur sehr langsam auf Pentasulfid ein, und es bedurfte in der Kälte einer Reihe von Monaten, um die Zersetzung von 1 Grm. Pentasulfid in schwarzes Trisulfid zu erreichen.

V. Verhalten des Antimonpentasulfids gegen Schwefelkohlenstoff und andere schwefellösende Flüssigkeiten.

Da es sich im Verlaufe dieser Arbeit herausstellte, dass sich Antimonpentasulfide — je nach Art ihrer Herstellung — stark unterschiedlich gegen Schwefelkohlenstoff verhalten, d. h. bald viel, bald wenig Schwefel an dieses Lösungsmittel abtreten können, erschien es nothwendig, das Antimon aus möglichst verschiedenen pentavalenten Verbindungen zur Abscheidung und Untersuchung zu bringen.

Die hergestellten Sulfide haben eine Eintheilung in folgende 5 Gruppen erfahren:

A) Antimonpentasulfid aus einer pentachloridhaltigen Lösung mittelst SH_2 gefällt, und zwar:

I. Aus der Bunsen'schen Lösung mittelst gesättigten SH_2-wassers,
II. „ „ „ „ durch Einleiten von SH_2-Gas,
III. „ „ „ „ bei Temperaturen unter 0°,
IV. „ „ „ „ „ „ von 60°-80°,
V. aus (mit chlorsaurem Kali) oxydirtem liquor stibii chlorati oder Butyrum Antimonii,
VI. aus Antimonpentachlorid.

B) Antimonpentasulfid aus Antimonsäure mittelst SH_2 dargestellt.

I. Aus einer Lösung von Antimonsäure in Weinsäure.
II. Aus in Wasser suspendirter Antimonsäure.

C) Antimonpentasulfid aus wasserlöslichen antimonsauren Salzen mittelst Schwefelwasserstoff gefällt.

I. Aus einer nicht angesäuerten, wässrigen Lösung des pyro-antimonsauren oder antimonsauren Kalis.

D) Antimonpentasulfid aus wasserlöslichen Sulfantimoniaten mittelst Säuren gefällt.

I. Aus einer wässrigen Lösung des Kaliumsulfantimoniates (Filtrat von C I) mittelst verdünnter HCl oder H_2SO_4.
II. Aus einer wässrigen Lösung des Natriumsulfantimoniates mittelst verdünnter H_2SO_4.

III. Aus einer wässrigen Natriumsulfantimoniatlösung durch anhaltendes Einleiten von CO_2.

E) Antimonpentasulfid aus der salzsauren Lösung eines antimonsauren Salzes mittelst SH_2 abgeschieden.

I. Aus einer angesäuerten Lösung von pyrantimonsaurem Kali:

Zur Feststellung des Gesammt- und Extractschwefels wurden die mit Wasser ausgewaschenen Niederschläge

Gesammtschwefel:
- GS, GS_{110} } bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über H_2SO_4 oder bei 110° (im Salzbade) getrocknet und dann

Extraction mit CS_2:
- a, a_{110} } mit CS_2 andauernd extrahirt und wieder { über H_2SO_4 oder bei 110° zur Trockene gebracht.
- b, b_{110} } Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde erst mehrere Male mit Alkohol gewaschen und dann mit CS_2 vollkommen extrahirt und getrocknet.
- c, c_{110} } Der Niederschlag ist nach Bunsen's Vorschrift auf dem Filter der Reihe nach 8—10 Mal mit Wasser, 2 Mal mit Alkohol, 4 Mal mit CS_2, zum Schlusse wieder mit Alkohol gewaschen und getrocknet worden.

Extraction mit verschiedenen Lösungsmitteln.
- Alk., $Alk._{110}$ } Das mit Wasser ausgewaschene, feuchte Sulfid ist einer andauernden Extraction mit kaltem Alkohol unterworfen und hierauf getrocknet worden.
- Alk. a. Rk., Alk. a. $Rk._{110}$ } Die Extraction wurde mit siedendem Alkohole am Rückflusskühler ausgeführt.
- $Cf._{110}$, $Bz._{110}$, $Tp._{110}$ } Der getrocknete Niederschlag wurde mit Chloroform, Benzol, Terpentinöl } am Rückflusskühler erhitzt und im Salzbade getrocknet.

In jedem der so erhaltenen Präparate wurde eine directe Schwefelbestimmung ausgeführt.

GS und GS_{110} ergiebt den Gesammtschwefel der bei gewöhnlicher Temperatur und bei 110° getrockneten Substanz,

a und a_{110} den durch andauernde Extraction mit Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel des getrockneten,

b und b_{110} denjenigen des feuchten Niederschlages.

c und c_{110} sind auf dem Filter mit CS_2 gewaschene, also nur kurze Zeit mit dem Lösungsmittel in Berührung gebliebene Sulfide.

In den übrigen Präparaten soll die Einwirkung verschiedener anderer schwefellösender Substanzen nachgewiesen werden.

Der Index bezeichnet die Temperatur, bei der die Niederschläge zum Schlusse getrocknet wurden, wo der Index fehlt, sind die Präparate bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 zur Trockene gebracht worden.

Die Gleichwerthigkeit beider Methoden in Bezug auf Wasserentziehung ist wiederholt festgestellt worden und ergiebt sich beispielsweise aus A I(1) (siehe Versuch 13).

Das bis zum constanten Gewichte über H_2SO_4 getrocknete Sulfid wog GS = 0,8275 Grm. und enthielt 40,26% S.[1])

Es wurde hierauf 5 Stunden lang im Salzbade auf 110° erhitzt und ergab GS_{110} = 0,8230 Grm. mit 39,72% S.

Das Mindergewicht von 0,0045 Grm. im Präparat GS_{110} muss daher ausschliesslich einem Schwefelverluste zugeschrieben werden.

Entsprechend den über die Zersetzung des Pentasulfides oben erwähnten Untersuchungen, wurden die Niederschläge — abgesehen von A IV — in der Kälte erzeugt und blieben möglichst kurze Zeit mit Wasser in Berührung.

Das Ausblasen des Schwefelwasserstoffüberschusses durch die Luft oder Kohlensäure ist in fast allen Fällen vermieden, dagegen das Sulfid so rasch als angängig von der Schwefelwasserstoff haltenden Flüssigkeit getrennt worden.

Weinsäurelösung hat nur bei Versuch 35 und 36 Verwendung gefunden.

Die Schwefelbestimmung im Antimonpentasulfide.

Eine genaue, dabei möglichst rasch zum Ziele führende Schwefelbestimmungsmethode war für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit.

---

[1]) Die Belegdaten für diese und die nachfolgenden Zahlen werden späterhin bei den einzelnen Fällungen angeführt werden.

Bei der Auswahl der Oxydationsmittel haben von vornherein diejenigen, welche nach den übereinstimmenden Angaben Th. Wilms[1]) und L. P. Marchlewski's[2]) ungenaue und schlechte Resultate liefern, keine Verwendung gefunden.

J. Thiele[3]) löst seine Niederschläge in Natronlauge auf und oxydirt die kalische Lösung mittelst Brom- oder Chlorgas. Abgesehen davon nun, dass getrocknetes Antimonpentasulfid in Aetzalkalien immer einen bald grösseren, bald geringeren Rückstand hinterlässt, dessen vollkommene Lösung auch nach dem Uebersättigen mit Chlor in kochender, concentrirter Salzsäure nicht gelingt, weisen die von Thiele angeführten Doppelanalysen Differenzen bis zu 0,49 % auf.

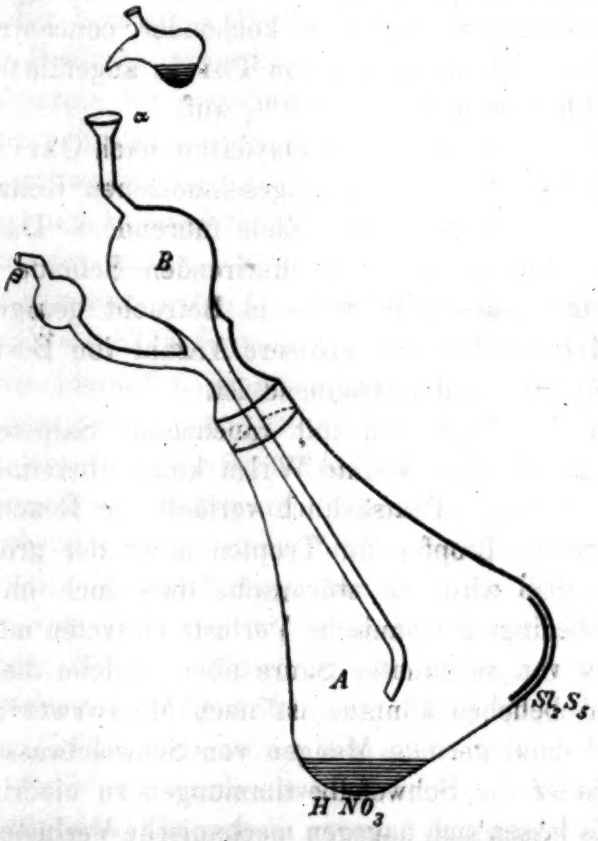
Th. Wilm[1]) empfiehlt die Oxydation nach Carius mittelst rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre als „die beste und am sichersten zum Ziele führende." Damit stehen jedoch seine bis zu 0,69 % S differirenden Befunde nicht ganz im Einklange, ausserdem muss in Betracht gezogen werden, dass die Methode für eine grössere Anzahl von Bestimmungen sehr umständlich und zeitraubend ist.

Durch die Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Erlenmeyer-Kolben konnte Wilm keine übereinstimmenden Resultate erzielen. Thatsächlich verläuft die Reaction, selbst wenn die Säure Tropfen für Tropfen unter der grössten Vorsicht zugegeben wird, so stürmisch, dass auch im bedeckten Kolben unbedingt mechanische Verluste eintreten müssen. Die Anwendung von verdünnter Säure aber, welche diesen Uebelstand wohl beheben könnte, ist nach Muspratt[4]) nicht zulässig, weil dann geringe Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen, daher die Schwefelbestimmungen zu niedrig ausfallen würden. Es lassen sich dagegen mechanische Verluste vermeiden und befriedigende Resultate erzielen, wenn man unter Benützung des beigezeichneten kleinen Apparates in folgender Weise verfährt:

Das feingepulverte Sulfid wird in den trocknen, schief gestellten Erlenmeyerkolben *A* eingeschüttet, an der tiefliegendsten Stelle desselben gesammelt, und nachdem der Kolben durch den eingeschliffenen Aufsatz *B* verschlossen worden ist,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **30**, 431.
[2]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 1. [3]) Ann. Chem. **263**, 361.
[4]) Muspratt, Handb. d. techn. Chemie, 3. Aufl., I. Bd. S. 824.

mit möglichst wenig Wasser — gewöhnlich genügen 2 bis 3 Tropfen — durchfeuchtet, wodurch es ziemlich fest am Boden des Gefässes haften bleibt, bei Anwendung von zu viel Wasser dagegen auf der Flüssigkeit schwimmt, *A* wird dann, während man *B* in derselben Lage festhält, so gedreht, dass die Substanz die höchste Stelle einnimmt und bei α mittelst eines Tropfgläschens die nöthige Menge rauchender Salpetersäure eingegossen. Durch geeignete Drehung des fortwährend schief



gestellten Apparates um seine Längsaxe, lässt man jetzt die Säure langsam und vorsichtig an die Substanz herantreten. Die Oxydation ist in wenigen Minuten beendigt, die Gasentwicklung bei richtiger Handhabung so mässig, dass sich der Erlenmeyerkolben etwa zur Hälfte mit Dämpfen füllt. Aber auch in solchen Fällen, wo die Reaction stürmischer verlief, so dass bei β Stickoxyddämpfe entwichen, sind irgendwie nennenswerthe Verluste nicht eingetreten und genügend übereinstimmende Zahlen erzielt worden.

Die durch Salpetersäure erst grau und zuletzt weiss gewordene Substanz wird etwa eine Stunde lang am Sandbade allmählich auf 80°—100° erhitzt und dann mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sofort oder nach einigen Minuten eine klare Lösung erfolgt, die in eine Porzelanschale gespült und wiederholt mit HCl auf dem Wasserbade eingedampft wird. Der Rückstand wird mit concentrirter HCl aufgenommen, etwas erwärmt, die klare Lösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht und die Porzellanschale erst mit concentrirter, dann mit mässig verdünnter Säure nachgewaschen. Die stark saure Lösung lässt sich nun mit schwach angesäuertem Wasser ziemlich verdünnen, ohne dass eine Trübung eintritt, nur muss man durch sofortiges Umschütteln dafür Sorge tragen, dass sich die Flüssigkeiten gut miteinander mischen.

Fällt man aus einer derartigen Lösung, ohne vorherige Abscheidung des Antimons — also in Befolgung der Wilm'schen Angabe[1]) — die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum aus, so wird selbst da, wo die Flüssigkeit mit grossen Mengen von Weinsäurelösung versetzt worden ist, Antimon mit niedergerissen. Ein Auflösen des Niederschlags in concentrirter Schwefelsäure und Wiederfällen durch Verdünnen mit Wasser beseitigt das Antimon nicht. Aber auch durch Auswaschen und Kochen mit Weinsäurelösung lässt es sich nicht wieder in Lösung bringen und die Barytniederschläge sind nach dem Glühen immer gelb oder grau gefärbt.

Als Beleg für die entstehenden Differenzen mögen die folgenden Zahlen dienen:

Aus antimonfreier Flüssigkeit gefällt: 39,50 — 38,65 — 38,26 — 37,29 — 37,00 % S.

Aus antimonhaltiger Flüssigkeit gefällt: 39,86 — 39,16 — 38,53 — 37,64 — 37,16 % S.

Um das Antimon ohne Weinsäurezusatz sicher in Lösung zu erhalten, muss die Flüssigkeit mindestens 7 % — 9 % freie Salzsäure enthalten. Dass aber bei einem derartigen Säuregehalt eine vollkommene Fällung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt nicht erreicht wird, ist selbstverständlich. Durch die Anwendung von Weinsäure kann diese Fehlerquelle zwar

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 30, 433.

vermieden werden, doch wird dann mit dem schwefelsauren Baryt gewöhnlich etwas weinsaurer Baryt mitgerissen,[1]) der sich beim Glühen in das kohlensaure Salz umwandelt, so dass der Glührückstand mit verdünnter Salzsäure digerirt und von Neuem ausgewaschen werden muss.

Beide Uebelstände kommen in Wegfall, wenn das Antimon mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, weil dann die saure Flüssigkeit vor der Fällung der Schwefelsäure nach Bedarf abgestumpft werden kann. Da ausserdem durch Versuche festgestellt wurde, dass der beim Verdünnen einer salzsauren Antimonsäurelösung mit Wasser entstehende, trübe durchs Filter laufende, weisse Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff in Antimonsulfid umgewandelt und dadurch filtrirbar wird, ist eine klare Lösung des Antimons nicht unbedingt nothwendig und kann daher von vornherein ein zu hoher Säuregehalt vermieden werden.

Als weitere, rasche und genügende Resultate liefernde Oxydationsmethode hat sich das Erhitzen mit Natriumsuperoxyd bewährt:

In einem Nickeltiegel werden etwa 15 Grm. Natriumsuperoxyd mit 0,3—0,5 Grm. Antimonpentasulfid mittelst eines Platindrahtes aufs Innigste gemengt und mit weiteren 5—10 Grm. Superoxyd bedeckt. Jede Berührung oder Reibung des Platindrahtes mit der Tiegelwandung ist zu vermeiden, weil andernfalls ein plötzliches Abrauchen der Masse eintreten kann. Der sorgfältig bedeckte Tiegel wird erst mit ganz kleiner, vom Tiegelboden mehrere Centimeter abstehender Flamme einige Zeit erhitzt und dann geglüht, bis die durch Nickel schwarz gefärbte Substanz an ihrer Oberfläche eben zu schmelzen beginnt, worauf man erkalten lässt.

Der Tiegel wird in einem bedeckten Becherglase rasch mit etwa 300 Ccm. Wasser übergossen und die stark alkalische Flüssigkeit nach beendigter Gasentwicklung abfiltrirt, wobei das aus dem Tiegel stammende Nickel und die Hauptmenge des Antimons im Rückstande verbleiben. Das Filtrat wird angesäuert, etwas erhitzt, nach völliger Zersetzung des Natriumsuperoxyds das in die Lösung übergegangene Antimon abgeschieden und die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum ge-

[1]) Muspratt, Handb. d. techn. Chemie, 3. Aufl., I. Bd., S. 823.

fällt. Da die vollkommen ausgewaschenen, schwefelsauren Barytniederschläge nach dem Glühen häufig noch Chlorbaryum enthielten, sind sie ausnahmslos dem Brügelmann'schen Reinigungsverfahren[1]) unterworfen worden.

Als Missstand bei Verwendung des Natriumsuperoxydes muss die starke Abnutzung des Tiegels, der schon nach 10 bis 12 Analysen unbrauchbar wird, hervorgehoben werden.

Beide hier eingehend beschriebenen Oxydationsmethoden sind im Verlaufe dieser Arbeit jeweils dort in Anwendung gekommen, wo Doppelanalysen nöthig wurden, und haben im Allgemeinen zu genügend übereinstimmenden Resultaten geführt.

Endlich ist nach Erscheinen der Bošek'schen Abhandlung ein Theil der Pentasulfide durch Glühen im Kohlensäurestrome in schwarzes Trisulfid umgewandelt und aus dem Gewichte der angewendeten und der erhaltenen Substanz der Schwefelgehalt der ersteren berechnet worden.

Die Extraction des Schwefels.

Zur Extraction des Schwefels haben neben Schwefelkohlenstoff versuchsweise auch Alkohol, Chloroform, Benzol und Terpentinöl Verwendung gefunden.

Die erwähnten Lösungsmittel sind vor dem Gebrauche jeweils frisch überdestillirt und auf ihre vollkommene Flüchtigkeit geprüft worden.

Die Extraction mit Schwefelkohlenstoff: Verwendet wurde Merck's Alkohol sulfuris, „frei von übelriechenden Antheilen", der nach der Destillation über Aetzkalk und etwas Sublimat keinen Rückstand hinterliess.

Die feingeriebene, trockene oder die mit Alkohol gewaschene, feuchte Substanz wurde mit der hundertfachen Menge Schwefelkohlenstoff theils bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, theils am Rückflusskühler auf dem Wasserbade[2]) erhitzt, die Lösung möglichst klar dekantirt, der Rückstand mit frischem Schwefelkohlenstoff aufs Filter gebracht, noch 2—3 Mal mit

[1]) Fresenius, Zeitschr. 16, 22.

[2]) Das von Wilm erwähnte heftige Stossen der Flüssigkeit beim Kochen auf dem Wasserbade erfolgt nur dann, wenn das Wasser siedet, tritt aber nicht ein, wenn man die Temperatur desselben bei kleiner Flamme auf 60°—70° sogar 80° erhält.

Schwefelkohlenstoff, dann 4 Mal mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Bei einer Reihe von Sulfidniederschlägen ($c—c_{110}$) ist — wie schon gesagt — die Extraction nach Bunsen's Angabe, d. h. mit kaltem Schwefelkohlenstoff auf dem Filter mit und ohne Anwendung einer Wasserluftpumpe ausgeführt worden.

Verschiedentlich ist ein bereits extrahirtes Präparat zur Controlle der wiederholten Behandlung mit Schwefelkohlenstoff unterworfen worden.

Aus den umstehend tabellarisch zusammengestellten Resultaten (deren Belegzahlen späterhin angeführt werden) sind folgende Schlüsse zulässig:

1. Durch die Behandlung des Sulfidniederschlages nach Bunsen's Vorschrift unter Anwendung einer Wasserluftpumpe ist in keinem Falle eine völlige Erschöpfung des löslichen Schwefels erreicht worden.

Bezeichnung des Niederschlags	Gesammtschwefelgehalt	Schwefelgehalt nach *andauernder Extraction* mit CS_2	Schwefelgehalt der nach Bunsen extrahirten Substanz		Bemerkungen
			Ohne Anwendung der Wasserluftpumpe	bei Verwendung der Pumpe	
	GS u. GS_{110}	a u. a_{110} b u. b_{110}	$c—c_{110}$		
A I(1)	40,08 M(3)	36,14 M(3)	36,27	37,64 M(2)	
A I(5)	40,10 M(2)	36,55	—	37,46	
A I(6)	40,45	35,54	36,02 M(2)	38,00 M(2)	
A II(1)	39,90 M(2)	37,32 M(3)	37,84 M(2)	—	
A II(2)	39,52 M(2)	35,22 M(2)	—	38,27 [1])	[1]) und darauf andauernd extrahirt 35,30.
A III(1)	40,71 M(2)	37,25	—	38,60 [2])	[2]) darauf andauernd extrahirt 37,07
A VII(1)	39,68M (2)	37,31 [3])	—	38,26	[3]) nochmals extrahirt 37,16
C I(1)	39,56	29,27	29,31 [4])	—	[4]) nochmals extrahirt 29,28
C I(2)	40,13 M(3)	31,15 [5])	31,85	—	[5]) abermals extrahirt 30,91.

2. Wird von der Benützung der Luftpumpe Abstand genommen, so kann eine vollkommene Extraction erzielt werden,

aber nur dann, wenn der Niederschlag gering ist und der Schwefelkohlenstoff langsam durchs Filter läuft. Bei grösseren Quantitäten oder beim raschen Durchlaufen des Lösungsmittels sind die Resultate ungenügend.

3. Durch eine 12—24stündige Behandlung am Rückflusskühler war die Extraction — gleichgültig ob ein feuchtes oder ein getrocknetes Präparat vorlag — jeweils eine vollkommene. Aber auch bei gewöhnlicher Temperaturlässt sich der Schwefel vollkommen ausziehen, wenn man das Sulfid einige Tage lang mit der 100fachen Menge CS_2 stehen lässt und öfters umschüttelt.

Die oben angeführte Extractionsdauer wurde in vielen Fällen weit überschritten und vereinzelt bis auf mehrere Monate ausgedehnt, ohne dass dadurch, wie beabsichtigt, eine Zunahme des Extractschwefels constatirt werden konnte, vielmehr geht aus umstehender Tabelle (s. Seite 192) hervor, dass sich

4. aus ein und demselben feuchten oder trocknen Pentasulfide mittelst kalten oder siedenden Schwefelkohlenstoffs bei kurzer oder langer Extractionsdauer immer nur ein und dieselbe Schwefelmenge ausziehen lässt.

Desgleichen geben — wie im Verlaufe der Arbeit gezeigt werden soll — verschiedene, aber unter gleichen Verhältnissen gefällte Niederschläge annähernd gleichviel Schwefel an CS_2 ab.

Die einzige Abweichung zeigt C I(1), wo sich für die feuchte Substanz gegenüber der trocknen eine Differenz von nahezu 1% ergiebt.

Die Extraction mit kaltem Alkohol: Das frisch gefällte, ausgewaschene Sulfid blieb mit dem 100—200fachen Gewichte Alkohol 1 Woche lang und darüber stehen. Es wurde häufig umgeschüttelt und zum Schlusse dekantirt, die Substanz aufs Filter gespült, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure oder im Salzbade getrocknet.

Die Extraction mit siedendem Alkohol: Die trockne oder feuchte Substanz wurde mit Alkohol am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt und wie oben behandelt.

Die Extraction mit Chloroform, Benzol und Terpentinöl: Es wurde nur in der Wärme am Rückflusskühler extrahirt, der Rückstand aufs Filter gebracht, erst mit dem

Bezeichnung des Niederschlags	Präparats	Die	wurde mit kaltem Alkohol	mit kaltem CS_2 und	hierauf mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt	% S
A I(1)	a_{110}	trockne Substanz	—	14 Tage	—	36,04
	b_{110}	feuchte „	—	14 „	12 Stunden	36,19 M(2)
A II(1)	a	trockne „	—	—	18 „	37,35
	a_{110}	„ „	—	10 Tage	—	37,36
	b_{110}	feuchte „	—	—	40 Stunden	37,25
A II(2)	a_{110}	trockne „	—	4 Tage	24 „	35,14
	„	„ „	—	2 Monate	36 „	35,30
	b_{110}	feuchte „	5 Tage	2 Tage	30 „	35,31
A III(1)	a_{110}	trockne „	—	2 Monate	36 „	37,07
	b_{110}	feuchte „	8 Tage	—	24 „	37,25
A VII(1)	a_{110}	trockne „	—	6 Tage	—	37,31
		und abermals extrahirt	—	7 „	1 Stunde	37,16
	b_{110}	feuchte Substanz	—	6 „	—	37,29
C I(1)	a_{110}	trockne „	—	8 „	¼ Stunde	29,27
	„	„ „	—	—	5 Tage	29,28
	b_{110}	feuchte „	—	11 Tage	¼ Stunde	28,45
	„	„ „	9 Tage	3 „	¼ „	28,37 M(2)
C I(2)	a	trockne „	—	—	32 Stunden	31,00 M(2)
	a_{110}	„ „	—	5 Tage	12 „	31,09 M(2)
	b	feuchte „	—	10 „	7 „	31,15
		und abermals extrahirt	—	—	60 „	30,91
D I(1)	a_{110}	trockne Substanz	—	—	4 Tage	33,84
	b_{110}	feuchte „	—	10 Tage	18 Stunden	33,43
Versuch 28	a_{110}	trockne „	—	4 „	30 „	27,47
	„	„ „	—	2½ Monate	—	27,62

betreffenden Lösungsmittel, dann mit Alkohol gewaschen und im Salzbade getrocknet.

Bezeichnung des Niederschlags	Gesammtschwefel %	Schwefelgehalt nach der Extraction mit: kaltem Alkohol	siedendem Alkohol SP. 78,4°	$CHCl_3$ SP. 61°	C_6H_6 SP. 80,36°	CS_2 SP. 46°	Terpentinöl SP. 158°	Bemerkungen
A I(1)	40,08 M(3)	38,01	34,75	—	—	36,14 M(3)	—	
A I(2)	40,34	—	36,92[1])	35,51[1])	35,59[1])	34,64 M(2)[1])	15,01	[1]) Nach 24stündiger Extraction.
„	—	—	34,84[2])	—	—	—	—	[2]) Nach 5tägiger Extraction.
A II(2)	39,52 M(2)	—	35,10	—	—	35,22 M(2)	—	
A VII(1)	39,68 M(2)	38,26	—	—	—	—	—	
C I(1)	39,56	38,93	29,25	—	—	29,28 M(3)	—	
C I(2)	40,13 M(3)	38,26	30,69	30,92	30,89 M(2)	31,04 M(6)	13,25	

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich:

1. Dass Alkohol schon in der Kälte aus Pentasulfiden, deren Gesammtschwefelgehalt annähernd 40% beträgt, je nach der Extractionsdauer, bis zu 2% Schwefel in Lösung bringen kann.

Dem entspricht auch der Befund an jenen Präparaten, welche nach Bunsen's Vorschrift erst mit Wasser und dann mit Alkohol am Filter ausgewaschen wurden. Dieser Waschalkohol war ohne Ausnahme so stark schwefelhaltig, dass er sich beim Verdünnen mit Wasser milchig trübte. Oefters war nicht einmal ein Wasserzusatz nöthig: der Schwefel schied sich — besonders bei den Niederschlägen C und D — aus dem längere Zeit stehenden Alkohole von selbst ab.

2. Dass Alkohol, Benzol und Chloroform in der Siedehitze bei genügend langer Einwirkung genau so viel Schwefel extrahiren als Schwefelkohlenstoff, wie die gut übereinstimmenden Resultate bei A II(2), C I(1) und C I(2) beweisen.

Dass sich die Lösung des Schwefels langsamer als mit Schwefelkohlenstoff vollzieht und eine 24stündige Einwirkung dieser Lösungsmittel nicht genügt, zeigt sich bei A I(2). Dort wurde innerhalb 24 Stunden nur mit Schwefelkohlenstoff eine

vollkommene Extraction erzielt, mit allen übrigen Flüssigkeiten nicht. Nach 5tägiger Behandlung ist dann allerdings mit siedendem Alkohol ein entsprechendes Resultat erhalten. In dem — 7 Tage lang mit Alkohol extrahirten — Niederschlage A I(1) fand sich eine ziemliche Anzahl von Schwefelkügelchen vor, welche durch Schwemmen von der übrigen Substanz getrennt wurden.

3. Dass durch siedendes Terpentinöl eine weitgehende Zersetzung des Pentasulfides stattfindet.

Der geradezu abscheuliche Geruch des Extractes lässt die Bildung von organischen Thioverbindungen wahrscheinlich erscheinen. Das Sulfid A I(2) ist durch den Extractionsprocess — wohl in Folge des hohen Siedepunktes des Terpentinöls — schwarz und krystallinisch, C I(2) dunkelbraun geworden.[1])

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXIX. Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen des Dijoddiphenylsulfons;

von

C. Willgerodt und O. Waldeyer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Als Ausgangsmaterial für die darzustellenden Verbindungen diente uns das Dijoddiphenylsulfon, das wir dadurch in genügender Weise erhielten, dass wir je 5 Grm. Jodbenzol in Arbeit nahmen und in dasselbe unter Kühlung so lange eine Lösung von Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure unter Umschütteln hinzutröpfelten, bis die ganze Masse fest wurde.

---

[1]) Die aus obigen Befunden sich ergebenden Folgerungen werden am Schlusse dieser Abhandlung in dem Abschnitte „Ueber die Existenz des Antimonpentasulfids“ angeführt werden.

Die Lösung der Pyroschwefelsäure wurde von fester, auskrystallisirter Pyroschwefelsäure abgegossen. — Bei Ausführung der Arbeit färbt sich das Jodbenzol zunächst violett, wird dann immer dunkler, und zuletzt erscheint das Reactionsgemisch fast schwarz. Dennoch scheidet sich weder Jod ab, noch tritt eine Verkohlung des Jodbenzols ein; denn sobald man die feste, schwarze Masse mit eiskaltem Wasser versetzt, scheidet sich das Dijoddiphenylsulfon in weissen Flocken aus, während der grösste Theil der entstandenen Jodbenzolsulfonsäure in Lösung geht. — Aus Eisessig umkrystallisirt, stellt dieses Sulfon lange, seideglänzende Nadeln dar, die bei 197° anfangen zu schmelzen.

Bei der Darstellung des Jodidchlorids wurde das Dijoddiphenylsulfon durch Kochen mit Eisessig aufgelöst und in die heisse Lösung so lange Chlor eingeleitet, bis sie total erkaltet war und sehr stark nach Chlor roch, also von Chlor übersättigt war; so gearbeitet, scheidet sich ein Jodidchlorid als ein dicker, gelber Niederschlag ab; dasselbe stellt eine gelbe, krystallinische Masse dar, die fortwährend Chlor abgiebt, so dass sie schon nach ungefähr 5 — 6 Stunden in das ursprüngliche weisse Dijoddiphenylsulfon umgewandelt ist. Aus diesem Grunde konnte weder ein Zersetzungsprodukt von diesem Jodidchlorid genommen, noch konnte es analysirt werden. Da wir aus demselben bislang nur eine Monojodosoverbindung darzustellen vermochten, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sich nur das Joddiphenyljodidchlorid bilden lässt.

Um das erzeugte Jodidchlorid des Sulfons in die Jodosoverbindung überzuführen, muss es wegen seiner leichten Zerfallfähigkeit sofort nach der Darstellung weiter bearbeitet werden; aus diesem Grunde wurde es, nachdem es aus Eisessig ausgefallen war, rasch abgesogen und darauf mit verdünnter Natronlauge übergossen. Um die Umsetzung zu beschleunigen, ist das Jodidchlorid mit der Lauge zu verreiben, zu schütteln oder in einem Rührapparate zu verarbeiten. — Das auf solchem Wege erhaltene Produkt repräsentirt das Jodjodosodiphenylsulfon, $JC_6H_4.SO_2.C_6H_4JO$, denn beim Titriren des durch dasselbe aus einer essigsauren Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jodes wurden 3,49 % statt 3,29 % Sauerstoff gefunden. Ein Dijodosodiphenylsulfon, das mit dem Jodjodo-

diphenylsulfon isomer wäre, müsste 6,37 % Sauerstoff enthalten.

Das Jodjodosodiphenylsulfon wird sofort an seinem Geruche als eine ächte Jodosoverbindung erkannt; auch die übrigen Eigenschaften charakterisiren es als solche, es ist hellgelb, amorph und sehr schwer oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; der Zersetzungspunkt dieses Jodjodososulfons liegt bei ungefähr 184°. Verreibt man das Jodjodosodiphenylsulfon kalt mit Eisessig, so geht ein Theil desselben in Lösung und beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine weisse, kleine Krystalle darstellende Masse zurück, die sehr wahrscheinlich das entsprechende Acetat ist.

Kocht man das Jodjodosodiphenylsulfon so lange mit Wasser, bis seine gelbe Farbe vollständig verschwunden ist, so bildet sich Jodjododiphenylsulfon neben Dijoddiphenylsulfon; kocht man das so erhaltene weisse Gemenge mit Eisessig, so löst sich das Dijodsulfon auf und das Jodjododiphenylsulfon hinterbleibt als eine weisse, amorph erscheinende Substanz zurück. Diese Verbindung ist in Lösungsmitteln sehr schwer löslich; bei 200° verpufft sie, ohne vorher zu schmelzen.

Beim Titriren des nicht umkrystallisirten Jodjododiphenylsulfons wurden nur 5,78 % statt 6,37 % Sauerstoff gefunden, dasselbe war also nicht vollständig rein, was auch schon aus der Zersetzung mit Verpuffung hervorgeht.

Dijododiphenylsulfon, $[C_6H_4(JO_2)]_2SO_2$, entsteht durch Oxydation des Jodjodosobenzols mit unterchloriger Säure. Zum Zweck der Darstellung der Dijodoverbindung verreibe man das Jodjodosodiphenylsulfon mit unterchloriger Säure und bearbeite das Gemenge dann weiter mit einem Ueberschuss des frisch bereiteten Oxydationsmittels in einem Rührapparate; oder man schüttele das Gemenge von Zeit zu Zeit auf und lasse es so lange stehen, bis die gelbliche Jodosoverbindung vollständig weiss geworden ist. Bei letzterer Bearbeitung ist dies erst nach mehreren Tagen der Fall, und man erhält alsdann ein weisses, ausserordentlich schwer lösliches Produkt, das bei langsamem Erhitzen gegen 212°, bei raschem Erhitzen gegen 215°—217° mit sehr starkem Knall explodirt. — Beim Analysiren der nicht umkrystallisirten Verbindung wurden nur

9,74 % und 10,1 % statt 11,98 % Sauerstoff gefunden, woraus hervorgeht, dass sie noch nicht vollständig rein vorlag.

Schliesslich wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass wir uns auch mit der Darstellung der p-Jodosobenzolsulfonsäure beschäftigt haben; es ist uns indessen selbst dann nicht gelungen, diese Säure zu gewinnen, wenn wir das gegen 90° sich zersetzende p-Jodidchloridbenzolsulfonsäurechlorid, $Cl_2J.C_6H_4.SO_2Cl$, mit sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelten, wir können also in dieser Beziehung die Arbeit des Herrn A. C. Langmuir[1]) vollständig bestätigen. Aber gerade aus diesem Grunde kann der eine von uns den Schluss der Langmuir'schen Arbeit[2]): „Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also, dass sich die 3 Jodbenzolsulfosäuren „**genau**" so verhalten, wie nach den Versuchen von V. Meyer und seinen Mitarbeitern die 3 Jodbenzoësäuren" nicht billigen. — Von Willgerodt[3]) ist bekanntlich nachgewiesen, dass sich die p- und m-Jodidchloridbenzoësäuren mit Leichtigkeit in die recht beständigen p- und m-Jodosobenzoësäuren überführen lassen, eine Thatsache, die allerdings von V. Meyer und seinen Schülern nicht erkannt worden war, von der sie aber Kenntniss[4]) hatten, als Langmuir seine Abhandlung schrieb. Der Schluss der Langmuir'schen Schrift hätte also wohl heissen sollen: „Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also, dass sich die o-Jodbenzolsulfonsäure „genau" so verhält, wie nach den Versuchen von V. Meyer und seinen Mitarbeitern die o-Jodbenzoësäure, dass aber die p- und m-Jodbenzolsulfonsäuren „ein anderes Verhalten zeigen", wie die p- und m-Jodbenzoësäuren, von denen Willgerodt nachgewiesen hat, dass sie sich leicht in die Jodososäuren überführen lassen."

Freiburg i. B., den 3. Januar 1899.

---

[1]) Ber. 28, 92—93. [2]) Ber. 28, 96.
[3]) Ber. 27, 2326 etc. [4]) Ber. 27, 83.

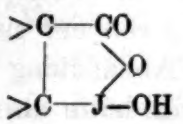
CLXXXX. Ueber jodhaltige heterocyclische Kerne in organischen Verbindungen und die Chlorübertragung der Jodidchloride;

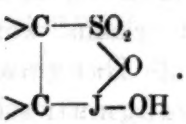
von

C. Willgerodt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Jodhaltige heterocyclische Kerne sind bislang nur in den sogenannten aromatischen Orthojodosocarbon- und -sulfonsäuren bekannt geworden[1]); dieselben sind 5gliedrig und enthalten ausser zwei orthogelagerten Kohlenstoffatomen eines aromatischen Ringes ein Jodatom und weiter entweder ein Kohlenstoff- und Hydroxylsauerstoffatom einer Carboxyl- oder ein Schwefel- und Hydroxylsauerstoffatom einer Sulfongruppe. Die Structur solcher Ringe mag aus den nachstehenden Formeln ersehen werden:

1. 

2. 

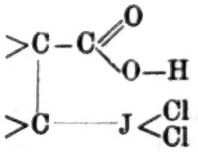
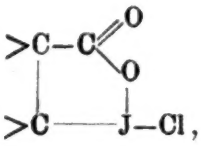
Nach Feststellung dieser Thatsachen liegt es nahe, Versuche anzustellen, um Verbindungen zu erzeugen, in denen das Jod auch noch in anderer Weise an der Ringbildung betheiligt ist, und es ist von mir die Lösung dieses Problems bereits nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen worden. Wenngleich ich die in Rede stehenden Arbeiten noch nicht lange begonnen habe, so gebe ich diese vorläufige Mittheilung dennoch schon jetzt, um mir die Bearbeitung des weiter unten anzudeutenden Gebietes vorzubehalten. — Wie unsere Theorie die oben gegebenen 5gliedrigen Ringe voraussah, so führt sie uns auch zur Annahme von 3-, 4-, anderen 5- und endlich auch 6gliedrigen Ringen:

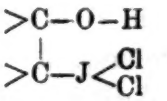
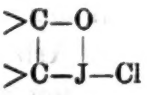
1. Wie sich aus einem Gemisch von Jodoso- und Jodobenzol bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Diphenyljodiniumhydroxyd bildet, so sollte aus dem Orthojodosojodo-

[1]) Ber. 26, 1803 und 28, 94—96.

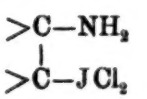
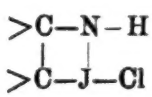
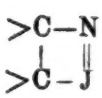
benzol bei gleicher Bearbeitung das o-Phenylenjodiniumhydroxyd, , mit einem 3atomigen jodhaltigen Ringe entstehen.

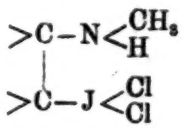
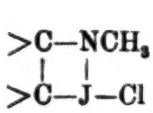
2. Wie durch Abspaltung von Salzsäure aus den Orthojodidchloridcarbonsäuren die salzsauren Salze der bekannten basischen carbonsauren Salze, die von V. Meyer und seinen Schülern schlechthin als Jodosocarbonsäuren bezeichnet werden, hervorgehen, so sollten die Orthojodidchloridphenole durch Abspaltung von Salzsäure in Phenolatjodidchloride übergehen:

 geht über in  ,

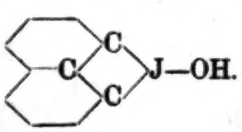
 sollte übergehen in  ;

und die primären und secundären Jodidchloridaminbasen sollten, wenn sie sich in analoger Weise umsetzen könnten, entweder Aminjodidchloride oder eine Art von Jodazoverbindungen liefern, in denen 3werthiges Jod mit dem Stickstoffatom doppelt gebunden wäre:

 sollte übergehen in  oder in  .

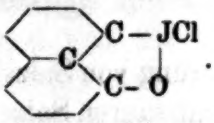
 sollte übergehen in  .

Ausser den eben gedachten Verbindungen müssen auch die Perijodosojodonaphtaline und die analog zusammengesetzten Chinoline hinführen zu Körpern, die 4gliedrige jodhaltige Ringe enthalten, wie z. B. die Verbindung der Formel:

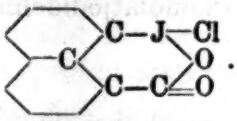


3. Perijodichloridnaphtole und Perijodidchloridamidonaphtaline und die analog zusammengesetzten Chinolinderivate sollten

bei bestimmter Behandlung Verbindungen liefern, deren Kerne 5gliedrige jodhaltige Ringe enthielten, wie z. B. der Kern:

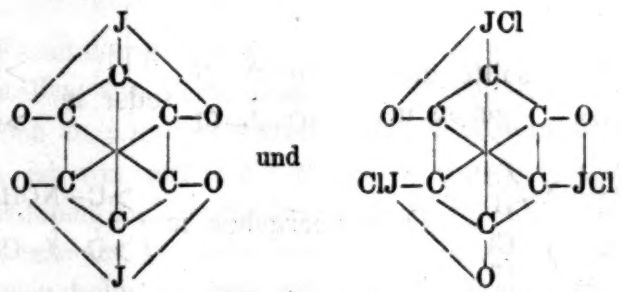


4. 6gliedrige jodhaltige Ringe dürften entstehen bei Umsetzung von Perijodidchloridcarbonsäuren und Perijodidchloridsulfonsäuren des Naphtalins und Chinolins. Beispiel:

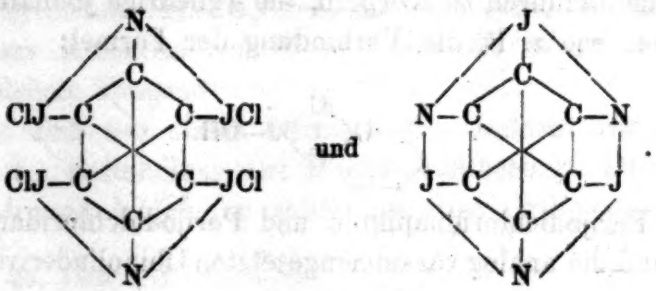


Wenn durch die Praxis bewiesen werden sollte, dass 3werthiges Jod verkettungsfähig ist mit Phenolsauerstoff und dem Stickstoff der aromatischen Aminbasen, so würde ich als Endziel meiner Arbeit nicht nur die Darstellung der einfachen, oben angedeuteten Körper betrachten, sondern ich würde auch Verbindungen zu gewinnen suchen, die folgende Structuren aufzuweisen hätten:

a) Verbindungen, die aus bestimmten Jodidchloridphenolen hervorgehen müssen:



b) Verbindungen, die aus bestimmten Jodidchloridaminbasen hervorgehen könnten:



Schon im Jahre 1892[1]) habe ich auf das Orthojodphenol Chlor zur Einwirkung gebracht, um das Orthojodidchloridphenol zu erzeugen, und ich habe schon zu jener Zeit constatirt, dass sich in der That ein Jodidchlorid bilden lässt, das sich sehr rasch umsetzt. — Da sich schon beim Einleiten des Chlors in die Jodphenollösung eine starke Salzsäureentwicklung einstellte, so haben sich entweder direct Chlorjodphenole gebildet, oder es ist zuerst Phenoljodidchlorid entstanden, und von diesem aus ist ein Wasserstoffatom des Phenyls durch Chlor substituirt worden; weiter aber ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass sich ein Chloratom der Jodidchloridgruppe mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe verbinden kann, wodurch ein Phenolatjodidchlorid entstehen würde. Möglicher Weise haben sich die angedeuteten Processe alle neben einander vollzogen; um hierüber Klarheit zu erhalten, werde ich gedachte Arbeit wiederholen und fortsetzen. Ganz besonders dürfte sich das Dichlorjodphenol $C_6H_2Cl(OH)JCl$ (6 1 2 4) zur Phenolatjodidchloridbildung eignen, weil man nicht so leicht zu befürchten hat, dass dasselbe bei der Einleitung von Chlor in seine Lösungen in ein höher gechlortes Chlorjodphenol übergeht.

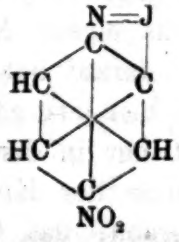
Dass die Jodidchloride keine Halogenüberträger wie das Jodtrichlorid, Eisenchlorid etc. sind, habe ich schon im Jahre 1886 bekannt gegeben[2]), dass aber das Chlor der Jodidchloridgruppe auf das eigene Molekül der Verbindung übertragen werden kann, darauf habe ich hingewiesen im Jahre 1894[3]), und ich betone hier jetzt ganz besonders, dass eine solche Uebertragung nicht nur in der Weise vor sich gehen muss, dass Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffradikale durch Chlor substituirt werden, das Chlor der Jodidchloridgruppe kann auch addirt werden durch Anlagerung an die aromatisch gebundenen Kohlenstoffkerne der Verbindungen. Es ist dies höchst wahrscheinlich zum Theil der Fall bei der Umlagerung des α-Naphtyljodchlorids; weiter aber spricht auch eine Umänderung des Phenyljodichlorids, die ich oft wahrgenommen habe, für diese Ansicht; wird dasselbe, an der Luft liegend, aufbewahrt,

---

[1]) Ber. 25, 3495.

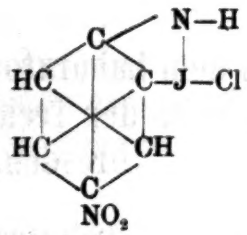
[2]) Dies. Journ. [2] 33, 155. [3]) Ber. 27, 592 u. 1903.

so zeigt es nach einiger Zeit einen sehr starken Geruch nach einem Chloradditionsprodukte, ein Beweis dafür, dass sich jedenfalls Spuren eines solchen Körpers gebildet haben müssen; ob dies nun aber ein Jodbenzoldichlorid, oder ob es irgend ein Hexachlorid ist, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. — Im Jahre 1898[1]) haben auch Ferd. Keppler und weiter P. Jannasch, W. Hinterskirch und M. Naphtali gezeigt, dass das Chlor von Jodidchloriden auf ihre aromatischen Radikale einwirken kann. P. Jannasch und Hinterskirch[2]) vermutheten allerdings Anfangs, dass sich bei der Zersetzung des Jodidchlorids des Jodanisols ein Körper der Formel $C_6H_4\langle{}^{O}_{J}$ gebildet haben könnte, und widerlegten diese Annahme erst durch Analysen, die auf ein Chlorsubstitutionsprodukt des Jodanisols hinwiesen. Zu dieser Vermuthung von P. Jannasch und W. Hinterskirch muss ich bemerken, dass ich annehme, dass in den heterocyclischen Kernen der Phenolatjodidchloride, die ich darzustellen beabsichtige, kein 2-, sondern 3werthiges Jod functioniren wird; ich bin also des Glaubens, dass sich das Gesetz der geraden Atomzahlen, das mit Jannasch's Formel C_6H_4JO im Widerspruch steht — falls man nicht 2werthiges Jod annimmt — auch für die Phenolatjodidchloride (z. B. C_6H_4OJCl) bewähren wird.

Um einen Körper der Formel 

, also eine Art Jodazoverbindung darzustellen, habe ich das gegen 105° schmelzende p-Nitroorthojodanilin in Eisessig gelöst und Chlor in die Lösung eingeleitet; hierbei fiel sofort ein prachtvoller Körper aus, der weder ein Jodidchlorid noch ein Nitrojodazobenzol der obigen Formel, noch ein Nitroimido-

[1]) Ber. 31, 1136, 1710 u. 1714.
[2]) Ber. 31, 1712.

jodidchlorid der Formel  , sondern das

p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin, $C_6H_2{}^{}_{6}Cl(NH_2)_1J_2(NO_2)_4$, ist, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	24,12 %	24,6 %
H	1,34 „	1,92 „
N	9,4 „	10,25 „
JCl	54,44 „	54,68 „.

Das p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in goldglänzenden, gelben, langen, dünnen Lamellen, die gegen 195° schmelzen.

Schliesslich habe ich, um meinen Zweck zu erreichen, das eben beschriebene p-Nitrochlorjodanilin und das p-Nitrodiorthodijodanilin $C_6H_2J_6(NH_2)_1J_2(NO_2)_4$ in Arbeit genommen, da wohl anzunehmen ist, dass diese Substanzen das Chlor der Jodidchloridgruppe nicht mehr auf sich selbst übertragen. — Beide Körper liefern neue Verbindungen, wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure, mit Eisessig versetzt, auflöst und in solche Lösungen Chlor einleitet, bis sie einen röthlichen Teint angenommen haben. Versetzt man die vollständig klar bleibenden Lösungen schliesslich mit Wasser, so scheiden sich gelbliche Niederschläge ab; ein Theil der Substanzen verbleibt aber in den gelben Lösungen, lässt sich jedoch vollständig mit Aether ausschütteln.

Freiburg i. B., den 3. Januar 1899.

Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Ueber Orthoazoxy-, -Azo-, -Hydrazoanisol und über Dianisidin;

von

Paul Starke.

Im Jahre 1878 wurde von R. Schmitt und R. Möhlau das Orthonitrophenetol in die verschiedenen Azoderivate umgewandelt. Das dabei erhaltene Orthohydrazophenetol, der Benzidinumlagerung unterworfen, lieferte, wie die genannten Forscher gezeigt haben, das dem Benzidin entsprechende Orthodiamidodiphenetol oder Orthodiphenetidin.[1])

Im Jahre 1884 fand P. Böttiger, dass der aus Tetrazodiphenylchlorid und Naphtionsäure entstehende Disazofarbstoff, das sog. Congo, die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, die Baumwollfaser direct anzufärben. Er wurde dadurch der Entdecker der sog. direct färbenden Azofarbstoffe.[2])

Die Annahme, dass diese Eigenschaft mit der Parastellung der beiden Amidstickstoffatome im Diphenylmolekül in Beziehung stehe, führte C. Duisberg dazu, Substitutionsprodukte des Benzidins für die Darstellung von Farbstoffen dienstbar zu machen. In den folgenden Jahren wurden auf Grund dieser Erwägungen jene rothen, blauen und violetten Farbstoffe entdeckt und darauf auch technisch dargestellt, welche gegenwärtig unter den Namen Benzopurpurin 10B, Azoblau, Benzoazurin, Azoviolett, Heliotrop in den Handel gelangen.

Sie leiten sich von dem diazotirten Dianisidin, dem niederen Homologen des Orthodiphenetidins, ab; bis jetzt sind bereits gegen 150 Farbstoffe aus dem Dianisidin dargestellt worden, und die grosse Verwendung einiger derselben spricht für die Wichtigkeit dieser Farbbase.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 199; **19**, 381.

[2]) D.R.P. No. 28753.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Möhlau habe ich das bisher noch gar nicht untersuchte Dianisidin, nebst den Azoderivaten des Orthonitroanisols, einer näheren Untersuchung unterworfen und die Ergebnisse dieser Untersuchung in Folgendem niedergelegt.

Um eine bessere Uebersicht über das Gefundene zu ermöglichen, schicke ich dem experimentellen Theil einige kurze Bemerkungen über die chemischen Vorgänge und über die erhaltenen Präparate voraus.

Während die Reduction aromatischer Nitroverbindungen in saurer Lösung zu Amidoverbindungen führt, werden bekanntlich in alkalischer Flüssigkeit die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen gebildet. Je nach der Art der verwendeten Reductionsmittel erhielt ich aus dem Orthonitroanisol das Orthoazoxy-, -azo- und das o-Hydrazoanisol. Die Umlagerung des letzteren in Dianisidin vollzieht sich glatt in der Kälte, und stellte ich von diesem noch einige charakteristische Salze dar. Diese sind farblos und in Wasser löslich, mit Ausnahme des chromsauren Salzes, das als unlösliches, braunes Krystallpulver ausfällt.

Das salzsaure Dianisidin scheidet beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab und bildet ein basisches, in Wasser schwer lösliches Salz; das schwefelsaure Dianisidin ist, im Gegensatz zu dem schwefelsauren Benzidin, in Wasser löslich: 100 Grm. Wasser lösen bei 20° 1,12 Grm., bei 100° 4,17 Grm. desselben.

Die farblosen Salze zeigen starke Neigung, sich zu färben.

Die Bildung der Acetyl- und Benzoylverbindung vollzieht sich nach den gebräuchlichen Methoden; im weiteren Verlauf stellte ich die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate dar, die ganz unlöslich sind und nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden konnten.

Bei der Nitrirung des Dianisidins trat je eine Nitrogruppe zu der in jedem Kern befindlichen Amidgruppe in Metastellung; dies geht aus folgendem Verhalten hervor: Diejenigen Amidoverbindungen, welche eine Nitrogruppe in Orthostellung zu der betreffenden Amidgruppe haben, geben beim Kochen mit Alkali ein Phenol; die Bildung eines solchen trat bei dem Dinitrodianisidin nach längerem Kochen mit conc. Kalilauge

nicht ein, weshalb die beiden Nitrogruppen sich nicht in Orthostellung befinden können, und da die Parastellung besetzt ist, müssen sie die Metastellung einnehmen.

Den letzten Theil meiner Arbeit bildet die Diazotirung des Dianisidins.

Die festen Diazoverbindungen sind, wie die entsprechenden festen Benzidinderivate, sehr beständig; sie übertreffen Letztere noch an Beständigkeit; die Bildung eines Diphenols, wie es Griess aus dem Benzidin erhalten hat, konnte ich trotz vieler Versuche nicht erreichen; selbst beim Kochen des Tetrazodianisylchlorids mit bei 140° siedender Schwefelsäure liess sich die Bildung eines Phenols nicht beobachten. Es scheint dies durch das Vorhandensein der Oxymethylgruppen bedingt zu sein, wie auch neuerdings von P. Biginelli ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind.

Die Diazoverbindung in ein Hydrazin umzuwandeln, habe ich vergeblich versucht; es bildete sich unter Abspaltung der Hydrazingruppen Dianisyl; dieses erhielt ich, wenn auch mit minimaler Ausbeute, in sehr schöner Form durch Kochen des festen Tetrazosulfates mit absolutem Alkohol.

1. Orthoazoxyanisol.

Die Umwandlung des Orthonitroanisols in Orthoazoxyanisol gelingt mit guter Ausbeute bei Anwendung von Natriummethylat als Reductionsmittel:

200 Grm. wasserfreier Methylalkohol wurden in einem Kolben von $^1/_2$ Lit. Inhalt ganz allmählich mit 20 Grm. metallischem Natrium versetzt. Anfangs löste sich das Natrium leicht auf, gegen das Ende war zu dem Zwecke schwaches Erwärmen nöthig. Der Lösung wurden hierauf 30 Grm. Nitroanisol zugemischt, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und 3 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbad unter öfterem Umschütteln erhitzt, wobei sich gelbe Partikelchen am Boden abschieden. Der Methylalkohol wurde abdestillirt, worauf sich unter der Natronlauge ein Oel absonderte, das sich bald in eine hellgelbe Krystallmasse verwandelte.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte und auf Thon-

tellern abgepresst. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurden die Krystalle rein erhalten; gleich an dieser Stelle sei bemerkt, dass ich sowohl bei dem Azoxy-, wie auch bei dem Azo- und Hydrazoanisol stets mit Methylalkohol arbeitete, da nach Gattermann[1]) ein Austausch der Aethyl- und Methylgruppe eintreten kann.

Als Ausbeute ergab sich von 30 Grm. o-Nitroanisol 21,5 Grm. o-Azoxyanisol, während die Theorie 25,3 Grm. verlangt, d. i. 85 % der Theorie.

Das Präparat ist in Wasser unlöslich und stellt orangegelbe Prismen dar; es besitzt den Schmelzpunkt 81° und zersetzt sich beim Erhitzen. Verdünnte Alkalien und Säuren lösen es nicht; Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen es leicht; vorzügliche Lösungsmittel sind Chloroform und Aceton.

Analysen:

1. 0,234 Grm. Substanz gaben 0,5615 Grm. CO_2 und 0,1184 Grm. Wasser.

2. 0,1682 Grm. gaben 18 Ccm. Stickstoff bei 24° und 748 Mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,11	65,43	— %
H	5,43	5,45	— „
N	10,85	—	11,17 „.

2. Orthoazoanisol.

Zur Reduction des o-Nitroanisols zu o-Azoanisol bedient man sich mit Vortheil des Natriumamalgams.

60 Grm. o-Nitroanisol wurden in einem geräumigen Kolben mit 420 Grm. Methylalkohol gelöst und dieser Lösung allmählich so viel 5 procent. Natriumamalgam beigefügt, bis einige Tropfen der Flüssigkeit beim Verdunsten auf einem Uhrglas Krystalle abschieden. Die Reaction ging glatt von statten und die Flüssigkeit erwärmte sich dabei wesentlich; um eine gute Ausbeute zu ermöglichen, wurde die Temperatur durch schwache Kühlung immer unter 50° gehalten; es waren zur Reduction 950 Grm. 5 procent. Natriumamalgam nöthig.

---

[1]) Ber. 23, 1739.

Nach Beendigung der Reaction wurde $^1/_2$ Stunde lang Luft durchgeleitet, um etwa gebildetes Hydrazoanisol zu Azoanisol zu oxydiren.

Die Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen und zum Absetzen bei Seite gestellt. Nach 2 Tagen wurde dekantirt und der krümlige Rückstand auf einem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte.

Zur Beseitigung etwa nebenbei gebildeten Hydrazoanisols wurde das Produkt mehrmals in möglichst wenig concentrirter Salzsäure gelöst, mit Wasser gefällt, darauf noch 4 Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt und bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es war nicht möglich, das Präparat durch alleiniges Umkrystallisiren aus Methylalkohol analysenrein zu erhalten.

Das Orthoazoanisol krystallisirt in vorzüglich entwickelten, orangerothen Prismen, die sich leicht in conc. Salzsäure, in heissem Alkohol, in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen, jedoch in Wasser, verdünntem Alkali und verdünnten Säuren unlöslich sind.

Es schmilzt bei 141° und lässt sich unzersetzt destilliren.

Aus 60 Grm. Nitroanisol wurden 30,5 Grm. reines Azoanisol erhalten, während die Theorie 47,4 Grm. verlangt, d. i. 64 % der Theorie.

Analysen:

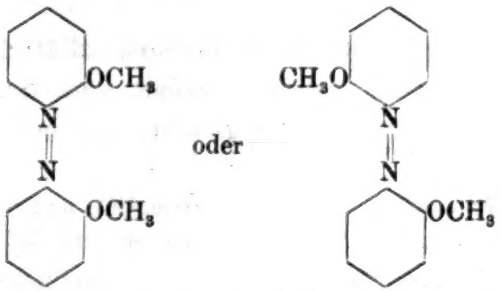
1. 0,232 Grm. Substanz gaben 0,58745 Grm. CO_2 und 0,1255 Grm. H_2O.
2. 0,2794 „ „ „ 0,7065 „ „ „ 0,1464 „ H_2O.
3. 0,1569 „ „ „ 16,2 Ccm. N bei 18° und 756 Mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	69,37	69,05	68,96	— %
H	5,78	6,01	5,82	— „
N	11,56	—	—	11,86 „

Die Bereitung des Azoanisols ist bereits von Kannonikow[1]) angegeben; da auch in der Originalabhandlung (Russ. Chem. J. 17, 1885, S. 369—370) keine Analyse und nähere Darstellungsweise angegeben ist, und da der Schmelzpunkt nur um 1° von

[1]) Ber. 18, Ref. 611.

dem des Hydrazoanisols abweicht, so hat genannter Forscher entweder unreines Hydrazoanisol unter den Händen gehabt oder, was auch möglich wäre, die stereoisomere Form. Zahlreiche Versuche jedoch, dieses Produkt von Kannonikow zu erhalten, scheiterten; weder durch Oxydation des Hydrazo-



anisols durch Luft, noch durch Reduction von Azoxyanisol mit 5 procent. und noch schwächerem Natriumamalgam und darauf folgende Oxydation mit Luft konnte ich ein anderes Produkt als das oben beschriebene erhalten.

Ich bin deshalb davon überzeugt, dass das Kannonikow'sche Präparat in der Hauptsache Hydrazoanisol war.

Von der Firma Schuchardt in Görlitz in den Handel gebrachtes Azoanisol besteht in der Hauptsache aus schwach oxydirtem Hydrazoanisol; dieses Präparat lagert sich in der Kälte mit Salzsäure vollständig in Dianisidin um; diese Firma ist, wie sie mir mittheilte, nicht in der Lage, ein anderes Präparat zu liefern.

3. Orthohydrazoanisol.

Zur Darstellung des o-Hydrazoanisols wurden 30 Grm. o-Azoanisol in 50 Grm. Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die rothe Farbe in Gelb umschlug; dies trat schon ein, sobald die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war.

Die Umsetzung wird, wie es sich bei den unternommenen Versuchen herausstellte, durch Erwärmen sehr beschleunigt.

Die gelbe Lösung wurde nun tropfenweise mit Wasser versetzt, um schöne Krystalle zu erhalten; nach zweitägigem Absetzenlassen wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mehrmals mit schwefelammonhaltigem

Methylalkohol gewaschen. Die Krystalle wurden auf Thontellern getrocknet und schliesslich im Exsiccator auf constantes Gewicht gebracht.

Auf diese Weise wurden aus 30 Grm. o-Azoanisol 24 Grm. Hydrazoanisol erhalten, d. i., da die Theorie 30,3 Grm. verlangt, 79,2%.

Das o-Hydrazoanisol bildet farblose Blättchen, die sich an der Luft leicht gelb bis roth färben, vom Schmelzp. 102°. Die Lösungsverhältnisse sind die gleichen, wie beim o-Azoanisol.

Analysen:

1. 0,2184 Grm. Subst. gaben 0,551 Grm. CO_2 und 0,1345 Grm. H_2O.
2. 0,1868 Grm. gaben 20 Ccm. N bei 24° und 747 Mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,85	68,79	— %
H	6,56	6,84	— „
N	11,48	—	11,78 „.

Für die Gewinnung des Dianisidins, welches durch Umlagerung des o-Hydrazoanisols gebildet wird, bot die Darstellung des letzteren direct aus o-Nitroanisol eine wesentliche Vereinfachung.

4. Die Darstellung des Rohhydrazoanisols direkt aus o-Nitroanisol.

Die directe Darstellung des Rohhydrazoanisols aus o-Nitroanisol wurde von Ludwig Paul[1]) bereits angegeben. Derselbe verwendet eine alkoholische Lösung und reducirt mit Zinkstaub und Natronlauge bei einer Temperatur von 50° bis 55°; die Reduction bleibt bei dieser Temperatur aber ganz unvollständig, daher vollzog ich dieselbe bei Kochtemperatur.

Ich verfuhr auf folgende Weise:

50 Grm. Orthonitroanisol wurden in 100 Grm. Methylalkohol gelöst und in einem geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, mit 150 Grm. Natronlauge von 40° Bé. auf 70° erwärmt; nun wurde allmählich Zinkstaub beigefügt, was jedesmal von heftigen Reactionserscheinungen begleitet war; nach 8stündigem Kochen war das o-Nitroanisol reducirt. Es waren dazu 150 Grm. Zinkstaub nöthig.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1896.

Die Abscheidung des hierdurch gebildeten Rohhydrazoanisols war mit Schwierigkeiten verknüpft, und haben viele Versuche zu folgendem Verfahren geführt: Die Reactionsmasse wurde durch öfteres Dekantiren und Auswaschen mit warmem Wasser vom anhaftenden Alkali befreit; dabei trennt sich gewöhnlich schon das Hydrazoanisol vom Zinkschlamm und sammelt sich als leichtere Schicht oben auf; so kann man meist schon den grössten Theil desselben abnehmen und besser auswaschen.

Der trockne Rückstand wurde dann mit wasserfreiem Methylalkohol ausgekocht, bis nichts mehr gelöst wurde. Der Alkohol wurde abdestillirt und der trockne Rückstand, der nun aus rohem Hydrazoanisol bestand, wurde direct in Dianisidin umgelagert. Trennt man das Hydrazoanisol vorher nicht vollständig von dem Zink, so erhält man immer ein Dianisidin, dessen Krystalle von Zinkoxydhydrat eingehüllt sind.

Die Ausbeute aus 50 Grm. o-Nitroanisol betrug 25 Grm. Rohhydrazoanisol, d. i. 62% der Theorie, welche 40,3 Grm. verlangt.

5. Die Umlagerung des rohen Hydrazoanisols in Dianisidin.

Der chemische Vorgang, der sich bei der Umlagerung des Hydrazoanisols in Dianisidin vollzieht, ist entsprechend dem der Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin; hier sei über die praktische Ausführung Folgendes erwähnt:

50 Grm. Rohhydrazoanisol wurden in der Kälte mit 20 Grm. Wasser und 200 Grm. conc. Salzsäure zusammengerieben; das Gemisch wurde in eine geräumige Schaale gegossen und unter öfterem Umrühren stehen gelassen; nach zwei Tagen war fast alles gelöst. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an Dianisidin betrug aus 50 Grm. Orthonitroanisol 25 Grm., statt 40,3 Grm., d. i. 62,3% von der Theorie.

Eigenschaften.

Das Dianisidin krystallisirt in farblosen Blättchen, die sich bald violett färben; es schmilzt bei $131^1/_2{}^0$ und besitzt schwach basische Eigenschaften.

In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst es sich leicht auf, beim Erhitzen verkohlt es nach dem Schmelzen.

Das Dianisidin löst sich reichlich in heissem Wasser, in kaltem schwer; Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht; am besten lösen Chloroform und Aceton.

Analysen:

1. 0,20585 Grm. Subst. gaben 0,5196 Grm. CO_2 u. 0,1240 Grm. H_2O.
2. 0,2367 Grm. gaben 0,5981 Grm. CO_2 und 0,1438 Grm. H_2O.
3. 0,1873 Grm. gaben 21 Ccm. Stickstoff bei 22° und 765 Mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	68,84	68,85	68,91	— %
H	6,55	6,69	6,75	— „
N	11,48	—	—	11,84 „.

Zur weiteren Charakterisirung der Base stellte ich

6. einige Salze des Dianisidins

dar.

Neutrales salzsaures Dianisidin.

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen von Dianisidin in wenig warmem Wasser unter Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure. Die Lösung wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt, mit conc. Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz schnell abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Mehrere, aber nicht befriedigende Versuche wurden angestellt, durch Lösen des Dianisidins in Aether und Einleiten von Salzsäuregas farbloses Salz zu erhalten; am besten ist es, das rohe Dianisidin mit wenig Zinnchlorür und Salzsäure zu lösen, mit Schwefelwasserstoff die kochende Flüssigkeit zu entzinnen und aus dem Filtrat nach dem Verdampfen des Schwefelwasserstoffs das Dianisidin mit Alkali zu fällen. Derartig gereinigtes Dianisidin wurde auch zur Darstellung der übrigen Präparate verwendet.

Das Salz stellt Prismen dar, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind; beim Kochen mit Wasser bildet sich ein basisches, schwerlöslicheres Salz.

0,3888 Grm. des Salzes lieferten 0,2150 Grm. AgCl, entsprechend einem Gehalt von 21,78 % Cl, während die Formel $\begin{matrix} C_6H_3OCH_3NH_2HCl \\ | \\ C_6H_3OCH_3NH_2HCl \end{matrix}$

22,08 % Cl fordert.

Salzsaures Dianisidin-Platinchlorid.

Das salzsaure Dianisidin-Platinchlorid erhält man leicht, wenn man salzsaures Dianisidin in Wasser löst und dieser kalten Lösung eine solche von Platinchlorid in conc. Salzsäure hinzufügt. Das Doppelsalz scheidet sich in gelblichen, rhombischen Prismen aus. Durch Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator wurde das Präparat rein erhalten. Ausbeute quantitativ. In Wasser ist es schwer löslich; Kochen mit diesem verträgt es nicht; es tritt dabei eine braunrothe Färbung und schliesslich Trübung unter Ausscheidung von Platin ein; deshalb kann die Fällung nicht in heisser Lösung ausgeführt werden. In Alkohol und Aether ist es kaum löslich.

Die Analyse ergab bei 0,3566 Grm. angewandter Substanz 0,108 Grm. Platin.

Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_3OCH_3NH_2HCl\\ \\ C_6H_3OCH_3NH_2HCl\end{matrix}$ $PtCl_4$:	Gefunden:
30,18 % Platin	30,29 % Pt.

Neutrales schwefelsaures Dianisidin

wurde durch Kochen von Dianisidin mit der berechneten Menge Schwefelsäure und etwas Wasser dargestellt; beim Erkalten krystallisirte das Salz in kurzen, harten Nadeln aus dem Filtrat heraus, die sich bei ungestörter Krystallisation zu grossen, zusammenhängenden Klumpen vereinigten; durch gestörte Krystallisation wurde ein fast farbloses, mikrokrystallinisches Pulver erhalten. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Während das schwefelsaure Benzidin in Waser fast unlöslich ist, lösen vom Dianisidin 100 Grm. Wasser bei 100° 4,17 Grm., bei 20° 1,12 Grm.

0,3799 Grm. Substanz gaben 0,2558 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für die Formel $\begin{matrix}C_6H_3OCH_3NH_2\\ \\ C_6H_3OCH_3NH_2\end{matrix}\!\!>\!H_2SO_4$:	Gefunden:
28,65 % H_2SO_4	28,35 % H_2SO_4.

Neutrales chromsaures Dianisidin.

Das neutrale chromsaure Dianisidin bildet sich sowohl durch Fällen von in Wasser gelöstem, salzsaurem Dianisidin

mit Kaliumchromat, wie auch Kaliumdichromat, ferner auch direct aus gelöstem Dianisidin mit Chromsäure.

Arbeitet man mit sehr verdünnten Lösungen, so erhält man den Niederschlag krystallinisch. Gut ausgekocht, stellt das Präparat ein braunes Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist und unter dem Mikroskop sich als aus prismatischen Krystallen bestehend erweist.

0,4603 Grm. Substanz lieferten 0,0979 Grm. Chromoxyd, entsprechend 0,1519 Grm. H_2CrO_4, gleich 33,02 %, während die Formel $\begin{matrix} C_6H_3OCH_3NH_2 \\ | \\ C_6H_3OCH_3NH_2 \end{matrix}$ H_2CrO_4 33,06 % H_2CrO_4 fordert.

Neutrales oxalsaures Dianisidin,

durch Versetzen der reinen Dianisidinlösung mit der berechneten Menge kryst. Oxalsäure dargestellt, scheidet sich beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung als bläuliche Prismen aus, die sich durch Kochen mit frisch geglühter Thierkohle zwar entfärben lassen, bald darauf aber wieder eine bläuliche Farbe annehmen. Es enthält kein Krystallwasser, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser.

0,3945 Grm. des Salzes gaben bei der Analyse 0,0653 Grm. CaO, entsprechend 0,1409 Grm. Oxalsäure.

Berechnet für	$\begin{matrix} C_6H_3OCH_3NH_2COOH \\ \vert \\ C_6H_3OCH_3NH_2COOH \end{matrix}$:	Gefunden:
26,98 % Oxalsäure		26,59 %.

7. Diacetyldianisidin.

Zur Darstellung des Diacetyldianisidins wurden 30 Grm. reines Dianisidin allmählich in 90 Grm. Essigsäureanhydrid eingetragen; dabei trat lebhafte Wärmeentwickelung und Lösung des Dianisidins ein.

Die Flüssigkeit wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht, worauf sich beim Erkalten reichlich Krystalle abschieden; das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen und einige Tage zur Abscheidung der Krystalle beiseite gestellt.

Die gesammelten Krystalle wurden mit heissem Wasser gut ausgewaschen, darauf einmal mit Aceton ausgekocht, worin

in der Hauptsache der Farbstoff gelöst wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurden sie möglichst schnell noch zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt; auf diese Weise war es möglich, farblose Krystalle zu erhalten.

Die Ausbeute aus 30 Grm. Dianisidin betrug 24,5 Grm. Diacetyldianisidin, die Theorie fordert 40,3 Grm., d. i. 60,8% der Theorie.

Das Präparat stellt farblose Prismen dar und schmilzt bei 231°. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig.

Analyse:

0,2341 Grm. Substanz gaben bei 22° und 765 Mm. 19,3 Ccm. N.

	$C_6H_3OCH_3NHCOCH_3$		
Berechnet für	|	:	Gefunden:
	$C_6H_3OCH_3NHCOCH_3$		
N	8,54		8,66 %.

8. Dibenzoyldianisidin.

Um das Dibenzoyldianisidin zu erhalten, wendete ich folgende beide Methoden an:

1. Kochen von Dianisidin mit Benzoylchlorid.
2. Schotten-Baumann'sche Methode.

Bei dem ersten Verfahren wurden 12,2 Grm. Dianisidin auf dem Dampfbad mit 40 Grm. Benzoylchlorid in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, 1 Stunde lang gekocht.

Das Reactionsprodukt wurde in Wasser gegossen, dem etwas Soda beigemischt war, und der verbleibende Rückstand in der Kälte mit etwas sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Das Ungelöste wurde gut ausgewaschen und zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, dem etwas frisch geglühte Thierkohle beigefügt war.

Dasselbe Präparat wurde erhalten, indem 12,2 Grm. Dianisidin in ca. 1 Lit. Wasser gelöst wurden; diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt und 10 Grm. 33 1/3 procent. Natronlauge, sowie 36 Grm. Benzoylchlorid hinzugefügt.

Die Flüssigkeit wurde noch 1/4 Stunde lang geschüttelt, worauf sich am Boden eine graue Flüssigkeit absonderte, die

beim Erkalten erstarrte. Letztere Masse wurde mit einer schwachen Sodalösung in einem Mörser verrieben, einige Zeit damit in Berührung gelassen, und darauf mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch war. Wie bei der ersten Darstellungsweise wurde der Rückstand noch mit verdünnter Salzsäure behandelt und zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt.

Um farblose Krystalle zu erhalten, ist auch hier, wie bei den Salzen und der Diacetylverbindung, schnelles Arbeiten erforderlich.

Bei dem ersten Verfahren erhielt ich aus 12,2 Grm. Dianisidin als Ausbeute 9 Grm., d. i. 40%, bei dem zweiten 9,8 Grm. Dibenzoyldianisidin, d. i. 43,5% der Theorie.

Das Präparat stellt farblose Prismen dar und schmilzt bei 236°; es ist in Wasser und Aether unlöslich; in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff schwer, in Aceton etwas leichter löslich.

Analyse:

0,1700 Grm. Substanz gaben 8,6 Ccm. N bei 15° und 766 Mm.

Berechnet für $\begin{matrix} C_6H_3OCH_3NH\,.\,COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_3OCH_3NH\,.\,COC_6H_5 \end{matrix}$:

N 6,19

Gefunden:

5,97%.

9. Dianisidinharnstoff.

Als primäres Amin geht das Dianisidin mit Phosgengas in Dianisidinharnstoff über, und zwar auf folgende Weise:

24 Grm. Dianisidin wurden in 300 Grm. Benzol unter Erwärmung gelöst, und die filtrirte Lösung wurde mit Phosgengas gesättigt. Gleich beim Beginn der Operation trat Selbsterwärmung unter Abscheidung eines bläulichen Pulvers ein. Als kein Phosgengas mehr aufgenommen wurde und die Flüssigkeit den Geruch nach letzterem Gas annahm, wurde die Operation unterbrochen und das Benzol auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wurde mehrere Male mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen längere Zeit mit absolutem Alkohol ausgekocht und getrocknet.

Das Präparat konnte nicht krystallinisch erhalten werden; es ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff unlöslich, Alkohol löst nur Spuren. Der Dianisidinharnstoff lässt sich nicht destilliren oder sublimiren; er zersetzt sich beim Erhitzen.

Aus 6 Grm. Dianisidin erhielt ich 5,4 Grm. Dianisidinharnstoff, statt 6,6 Grm., d. i. 81,9 % der Theorie.

Trotzdem das Präparat mehrere Tage mit Alkohol ausgekocht wurde, erhielt ich es nicht in vollkommener Reinheit, weshalb auch die Analysenergebnisse von den theoretischen Werthen etwas abweichen.

1. 0,1065 Grm. Subst. gaben 0,2575 Grm. CO_2 u. 0,0504 Grm. H_2O.
2. 0,1230 Grm. Subst. gaben 0,2981 Grm. CO_2 u. 0,0596 Grm. H_2O.
2. 0,1163 Grm. Subst. gaben 16,6 Ccm. N bei 17° und 766 Mm.

Berechnet für $CO(NH.C_6H_3OCH_3)_2$		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	66,66	65,93	66,09	— %
H	5,18	5,26	5,38	— „
N	10,37	—	—	10,66 „

10. Dianisidinthioharnstoff.

Als besten Weg zur Bereitung des Dianisidinthioharnstoffs fand ich folgendes Verfahren:

24 Grm. Dianisidin wurden mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff (25 Grm.), ferner mit 5 Grm. Kalihydrat und 25 Grm. Alkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen geräumigen Kolben längere Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Nach 2- bis 3stündigem Kochen trübte sich die Flüssigkeit und nach ca. 6stündigem Kochen war die Reaction beendet. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurden verjagt, der trockene Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Alkohol längere Zeit ausgekocht.

Aus 24 Grm. Dianisidin erhielt ich als Ausbeute 20,2 Grm. Dianisidinthioharnstoff, statt 28 Grm., d. i. 72,2 % der Theorie.

Die andere Bereitungsweise, die ich zur Darstellung des Thioharnstoffderivates anwendete, bestand in der Umsetzung des salzsauren Dianisidins mit Rhodanammonium:

7 Grm. salzsaures Dianisidin wurden in Wasser gelöst, dieser Lösung wurden 1,5 Grm. Rhodanammonium, in 20 Grm. Wasser gelöst, beigefügt und das Gemisch vier bis fünf Mal auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der wachsartige Rückstand wurde zur Entfernung des gebildeten Chlorammoniums mehrere Male mit Wasser ausgekocht und hierauf längere Zeit mit absolutem, heissem Alkohol erschöpft.

Die Reaction vollzieht sich bei dieser Methode sehr träge, und ist auch die Ausbeute sehr gering; aus 7 Grm. salzsaurem Dianisidin erhielt ich 0,5 Grm. des Präparates, statt 6,3 Grm., d. i. 8% der Theorie.

Der Dianisidinharnstoff und der Thioharnstoff sind amorph und in den gleichen Lösungsmitteln unlöslich, wie es bei den ersteren schon angegeben ist.

Nach mehrtägigem Auskochen mit absolutem Alkohol gab das Thioderivat folgende Analysenwerthe:

1. 0,2971 Grm. Substanz gaben 0,6742 Grm. CO_2 u. 0,1342 Grm. H_2O.
2. 0,2249 Grm. Substanz gaben 0,5112 Grm. CO_2 u. 0,1063 Grm. H_2O.
3. 0,1860 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 17° und 766 Mm.

Berechnet für $CS(NH-C_6H_3OCH_3)_2$:

	Berechnet für $CS(NH-C_6H_3OCH_3)_2$	Gefunden: 1.	2.	3.
C	62,94	61,88	61,99	— %
H	4,89	5,02	5,20	— „
N	9,79	—	—	10,07 „.

Auch hier wurde wie beim Harnstoffderivat zu wenig Kohlenstoff gefunden.

12. Diacetyldinitrodianisidin.

Zur Darstellung des Diacetyldinitrodianisidins wurden 32,8 Grm. ($^1/_{10}$ Mol.) Diacetdianisidin mit der zweifachen Menge Eisessig angeschüttelt und dieser Mischung allmählich unter Kühlung auf 10°—15° 40 Grm. (reichlich $^2/_{10}$ Mol.) Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zulaufen gelassen.

Nachdem die Hälfte der Salpetersäure zugefügt worden war, gestand die vorher dünnflüssige Mischung zu einem dicken, dunkelgelben, steifen Brei; bei dem weiteren Hinzufügen der Salpetersäure wurde die Reactionsmasse wieder dünnflüssig; nach zwölfstündigem Stehen und öfterem Umschütteln wurde die Flüssigkeit in etwa $^1/_2$ Lit. Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig waren die Krystalle einheitlich; aus Alkohol krystallisirte das Produkt nicht so schön.

Als Ausbeute erhielt ich aus 32,8 Grm. Diacetdianisidin 28,5 Grm. Diacetyldinitrodianisidin, statt 36,5 Grm., d. i. 78,1 % der Theorie.

Das erhaltene Präparat stellt kurze, tafelförmige, gelbe Prismen dar und ist nicht löslich in Wasser und Benzol, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Ueber 220° erhitzt, beginnt es allmählich sich zu zersetzen und wird schwarz.

Analysen:

1. 0,2670 Grm. gaben 0,5091 Grm. CO_2 und 0,1061 Grm. H_2O.
2. 0,1345 Grm. gaben 14,4 Ccm. N bei 20° und 766 Mm.

Berechnet für $C_6H_2OCH_3NO_2NH.COCH_3$ | $C_6H_2OCH_3NO_2NH.COCH_3$:		Gefunden: 1.	2.
C	51,68	51,99	— %
H	4,31	4,41	— „
N	13,39	—	13,21 „.

12. Dinitrodianisidin.

Zur Darstellung des Dinitrodianisidins boten sich zwei Wege:

1. Die Abspaltung der beiden Acetylgruppen aus dem Diacetyldinitrodianisidin und
2. die directe Nitrirung des Dianisidins.

Bei dem ersten Verfahren wurden 30 Grm. Diacetdinitrodianisidin mit der fünffachen Menge (1+4) verdünnter Schwefelsäure 1 bis 2 Stunden lang am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln gekocht, darauf in die vier- bis fünffache Menge

Wasser vorsichtig unter Umrühren eingegossen; dabei schieden sich reichlich gelbliche Krystalle ab. Letztere wurden abgesaugt und das Filtrat mit Soda alkalisch gemacht, worauf sich das rohe Dinitrodianisidin ziemlich dunkel gefärbt abschied. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle bestanden aus schwefelsaurem Dinitrodianisidin und gaben beim Fällen der heissen, filtrirten, wässrigen Lösung gleich ein schönes Präparat. Durch öfteres Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, wurde das Präparat rein erhalten.

Ausbeute aus 30 Grm. Diacetdianisidin gleich 20,2 Grm., statt 30,5 Grm., d. i. 66% der Theorie.

2. Die directe Nitrirung des Dianisidins verläuft sehr stürmisch; schüttelt man Dianisidin mit der fünffachen Menge Eisessig oder concentrirter Schwefelsäure an, so tritt meist selbst bei guter Kühlung und ganz allmählichem Hinzufügen der Salpetersäure Entflammung ein. Am besten bewirkt man die Nitrirung mit Salpeter in schwefelsaurer Lösung auf folgende Weise:

24,4 Grm. ($^1/_{10}$ Mol.) Dianisidin wurden fein gepulvert unter Umrühren in ein dünnwandiges Becherglas eingetragen, in dem sich 200 Grm. concentrirte Schwefelsäure befanden. Die Lösung wurde auf ca. 5° abgekühlt und in diese 20,2 Grm. ($^2/_{10}$ Mol.) fein gepulverter Kalisalpeter unter beständigem Rühren mit der Vorsicht eingetragen, dass immer nur wenig zugefügt wurde. Operirt man hierbei nicht mit der nöthigen Vorsicht, so kann auch auf diese Weise leicht Verkohlung eingetreten. Das Reactionsgemisch wurde nach eintägigem Stehenlassen vorsichtig in Wasser gegossen und wie oben weiter gereinigt.

Aus 24,4 Grm. Dianisidin erhielt ich 22,2 Grm. Dinitrodianisin, statt 33,4 Grm., d. i. 66,3% der Theorie.

Das Dinitrodianisidin krystallisirt in gut ausgeprägten Nadeln, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig und verdünnter Salzsäure.

Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es ein in Wasser schwer lösliches Salz, das sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in schön glänzenden, gelblichen Prismen ausscheidet. Betreffs

der Stellung der beiden Nitrogruppen zu den beiden Amidgruppen verweise ich auf das Eingangs Bemerkte.

Analysen:

1. 0,2331 Grm. Substanz gaben 0,4292 Grm. CO_2 u. 0,0903 Grm. H_2O.
2. 0,1762 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 18° und 765 Mm.

Berechnet für $\frac{C_6H_2OCH_3NO_2NH_2}{C_6H_2OCH_3NO_2NH_2}$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	50,30	50,22	— %
H	4,19	4,31	— „
N	16,77	—	16,52 „.

Die grosse technische Bedeutung des Tetrazodianisyls für die Zwecke der Färberei einerseits, andererseits die Möglichkeit, daraus zu einigen interessanten Körpern zu gelangen, wie z. B. zum Dianisyl oder zu dem Dianisyldihydrazin, erzeugten in mir den Wunsch, die Salze des Tetrazodianisyls kennen zu lernen und diese einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Dieser Theil der Arbeit zerfällt

1. in die Darstellung und Beschreibung des festen Tetrazosulfats,
2. des festen Tetrazochlorids,
3. des tetrazodianisylsulfonsauren Natriums und Kaliums,
4. des dianisyldihydrazinsulfonsauren Kaliums,
5. in die Versuche zur Darstellung des Dianisyldihydrazins selbst,
6. in die Darstellung und Beschreibung des Dianisyls.

13. Festes Tetrazodianisylsulfat.

Ich stellte das feste Tetrazodianisylsulfat auf folgende Weise dar:

34,2 Grm. schwefelsaures Dianisidin ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mit der dreifachen Menge (1+5) verdünnter Schwefelsäure angerieben und diesem 48 Grm. concentrirter Schwefelsäure beigefügt.

Die Mischung wurde durch Einstellen in Eis auf 5°—6° abgekühlt und darauf unter Vermeidung von Erwärmung so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis alles gelöst war. Die salpetrige Säure wurde zu ihrer Reinigung über salpetrigsaures Kalium geleitet. In ca. 2 Stunden war die Reaction beendet;

die Flüssigkeit wurde zunächst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether vermischt, bis nichts mehr ausfiel, der entstandene Niederschlag schnell abgesaugt und nach dem Nachspülen mit absolutem Alkohol und Aether auf Thontellern vorsichtig aufgepresst. Im evacuirten Exsiccator zum constanten Gewicht gebracht, stellte das Präparat ein schwach gelbliches, trocknes Pulver dar, das sich in Wasser sehr leicht löst und in Alkohol und Aether unlöslich ist. Es verpufft bei 149°.

Die Ausbeute aus 34,2 Grm. schwefelsaurem Dianisidin betrug 23,1 Grm., statt 46,2 Grm., d. i. 50% der Theorie.

0,1818 Grm. Substanz gaben 0,1813 Grm. $BaSO_4$ = 0,0248 Grm. S.

Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_3OCH_3NNSO_4H\\ \vert\\ C_6H_3OCH_3NNSO_4H\end{matrix}$:	Gefunden:
S 13,85	13,65 %.

14. Festes Tetrazodianisylchlorid.

Zur Bereitung des Tetrazodianisylchlorids fand ich folgendes Verfahren empfehlenswerth:

4,8 Grm. gut getrocknetes und fein gepulvertes Dianisidin wurden in ca. 20 Grm. absolutem Alkohol vertheilt und mit trocknem Salzsäuregas im Ueberschuss gesättigt. In diese Flüssigkeit wurde gereinigtes Salpetrigsäuregas geleitet; der Anfangs graue Niederschlag nahm am Ende der Reaction eine mehr gebliche Färbung an und wurde auch voluminöser; nach ca. 2 Stunden war die Reaction beendet.

Nach dem Versetzen mit Aether wurde der Niederschlag rasch abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und im evacuirten Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Das feste Tetrazodianisylchlorid stellt ein gelbliches Pulver dar, das sich, wie das Sulfat, leicht verändert und in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich ist. Beim Erhitzen schwärzt es sich ohne merkliche Verpuffung.

Die Ausbeute aus 4,8 Grm. Dianisidin betrug 3,5 Grm., statt 6,9 Grm., d. i. 50,7% der Theorie.

Analyse:

0,2118 Grm. Substanz gaben 0,177 Grm. AgCl = 0,0438 Cl.

Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_3OCH_3NNCl\\ \vert\\ C_6H_3OCH_3NNCl\end{matrix}$:	Gefunden:
Cl 20,95	20,68 %.

15. Tetrazodianisylsulfonsaures Natrium.

Das tetrazodianisylsulfonsaure Natrium wurde als Zwischenprodukt erhalten bei den Versuchen zur Darstellung des Dianisyldihydrazins uud zwar nach dem Fischer'schen Verfahren bei der Kuppelung des Tetrazodianisylchlorids mit Natriumsulfit.

24,4 Grm. ($^1/_{10}$ Mol.) Dianisidin, mit 200 Grm. Wasser und 40 Grm. concentrirter Salzsäure gemischt, wurden gut gekühlt mit einer Lösung von 15 Grm. Natriumnitrit in 50 Grm. Wasser versetzt.

Die klare Lösung wurde einer solchen von 60 Grm. schwefligsaurem Natrium in 200 Grm. Wasser allmählich beigefügt; es bildete sich Anfangs ein rother, dann schnell gelb werdender Niederschlag; dieser wurde abgesaugt und auf Thonteller aufgetragen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser war das Präparat rein.

Es wurden aus 24,4 Grm. Dianisidin 35 Grm. des Salzes erhalten, statt 47,4 Grm., d. i. 72,4% der Theorie.

Das tetrazodianisylsulfonsaure Natrium löst sich in Wasser und krystallisirt aus diesem in haarförmigen, zu Büscheln gruppirten, gelben Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Es reducirt weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silbernitratlösung und dunkelt bei längerem Erhitzen und Stehen nach.

Analyse:

1,2546 Grm. Substanz verloren 0,1373 Grm. Wasser = 10,9%, statt 13,3% = 3 Moleküle Krystallwasser.

1. 0,3063 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0964 Grm. Na_2SO_4 = 0,0312 Grm. Natrium.

2. 0,2196 Grm. gaben 22,9 Ccm. N bei 20° und 766 Mm.

Berechnet für $C_6H_3OCH_3NNSO_3Na$: $C_6H_3OCH_3NNSO_3Na$		Gefunden: 1.	2.
Na	9,70	10,12	— %
N	11,81	—	12,02 „

16. Tetrazodianisylsulfonsaures Kalium.

Versetzt man die Lösung des tetrazodianisylsulfonsauren Natriums mit Chlorkalium, so scheidet sich das entsprechende Kaliumsalz aus; auch aus den Mutterlaugen, welche von dem Natriumsalz abgesaugt sind, kann man mit Chlorkalium noch

eine Krystallisation und reichliche Ausscheidung von tetrazodianisylsulfonsaurem Kalium erhalten.

Es ist dem Natriumsalz ganz ähnlich, löst sich in Wasser, stellt gelbe, haarförmige Büschel dar und reducirt ebenfalls weder Fehling'sche, noch Silbernitratlösung.

Analyse:

1,0564 Grm. gaben 0,0410 Grm. H_2O = 3,89 % (statt 4,09 %) = 1 Molekül Krystallwasser.

Die Formel $\begin{vmatrix} C_6H_3OCH_3NNSO_3K \\ C_6H_3OCH_3NNSO_3K \end{vmatrix}$ bestätigend, lieferten:

1. 0,2507 Grm. wasserfreie Substanz 24,4 Ccm. N bei 17° u. 764 Mm.
2. 0,4059 Grm. gaben 0,1366 Grm. K_2SO_4 = 0,0612 Grm. K.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
N	11,02	11,35	— %
K	15,41	—	15,09 „

17. Dianisyldihydrazinsulfonsaures Kalium.

Zur Reduction des tetrazodianisylsulfonsauren Natriums, bezw. Kaliums zu dianisyldihydrazinsulfonsaurem Salz genügt die Anwendung von schwefliger Säure nicht; es ist nöthig, Zink und Essigsäure zur Reduction zu verwenden, empfehlenswerth ist die Verwendung des Kaliumsalzes.

Das tetrazodianisylsulfonsaure Kalium wurde in ganz wenig Wasser angeschüttelt, erwärmt und mit der nöthigen Menge Zinkstaub und Eisessig versetzt, bis der an der Oberfläche entstehende Schaum farblos und eine kleine Probe ein fast farbloses oder nur noch schwach gelbes Filtrat lieferte; rasch abgekühlt, schieden sich fast farblose Krystalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thontellern abgepresst wurden. Arbeitet man nicht mit ganz concentrirter Lösung, so scheiden sich keine Krystalle von diesem Salz aus, und da dasselbe sehr zersetzlich ist, kann man die Lösung auch nicht eindampfen.

Aus 30 Grm. tetrazodianisylsulfonsaurem Kalium erhielt ich 15 Grm. dianisyldihydrazinsulfonsaures Kalium, statt 30,2 Grm., d. i. 50,1 % der Theorie.

Das dianisyldihydrazinsulfonsaure Kalium bildet fast farblose, prismatische Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen, in Alkohol und Aether jedoch unlöslich sind.

Es ist sehr unbeständig und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso reducirt es ammoniakalische Silbernitratlösung; diese Eigenschaft verliert es aber nach einiger Zeit.

Analyse:

0,2245 Grm. Substanz gaben 20,2 Ccm. N bei 15° und 766 Mm.

	Berechnet für $\begin{matrix} C_6H_3OCH_3NH.NH.SO_3K \\ \vert \\ C_6H_3OCH_3NH.NH.SO_3K \end{matrix}$:	Gefunden:
N	10,94	10,65 %.

18. Dianisyldihydrazin und Dianisyl.

Von grossem Interesse, wenn auch sehr zeitraubend, waren die Versuche, die ich zur Darstellung des Dianisyldihydrazins anstellte.

Nach den klassischen Arbeiten von E. Fischer[1]) über die Hydrazine, haben sich viele Forscher mit der Bereitung dieser interessanten Körper beschäftigt. Mit mehr oder weniger Erfolg wurden diese Arbeiten ausgeführt; oftmals waren die Ausbeuten nur minimale, wie u. a. auch beim Benzidin, oftmals erhielt der Ausführende ganz andere Präparate, als es in seiner Absicht lag. So war auch der Verlauf bei meinen Versuchen; ich erhielt statt des Hydrazins das Dianisyl.

Um das Dianisyldihydrazin zu erhalten, benutzte ich sowohl die von V. Meyer und M. T. Lecco[2]) angegebene Methode, wie auch die von E. Fischer[3]) angegebene Bereitungsweise.

Bei dem ersten Verfahren wurden 24,4 Grm. ($^1/_{10}$ Mol.) reines Dianisidin, 200 Grm. Wasser und 40 Grm. concentrirte Salzsäure (1,19 spec. Gew.) unter guter Eiskühlung mit einer Lösung von 18 Grm. Natriumnitrit (reichlich $^2/_{10}$ Mol.) in 50 Grm. Wasser allmählich diazotirt. Diese Lösung wurde in eine grosse (2 Liter-) Schale in ganz dünnem Strahle eingetragen, in der sich eine mit Eis versetzte Lösung von 125 Grm. Zinnchlorür in 250 Grm. concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1,19) befand. Der sich hierbei bildende Schaum musste durch

[1]) Ann. Chem. 190, 67.

[2]) Ber. 26, 2976. [3]) Ann. Chem. 190, 67.

Aufgiessen von Aether und späteres Erwärmen auf dem Wasserbad beseitigt werden.

Der am Boden sich ansammelnde, weisse Niederschlag wurde abgesaugt und auf Thontellern getrocknet. Derselbe war in Wasser unlöslich; Alkohol löste fast alles. Diese alkoholische Lösung wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die getrennte ätherische Lösung gab nach dem Verdunsten im Vacuum einen braunen, öligen Rückstand, dieser zeigte jedoch die Reactionen der Hydrazine nicht; weder wurde Fehling'sche Lösung, noch ganz concentrirte ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt; mit Benzaldehyd gab er in Eisessiglösung kein Hydrazon.

Die Bildung des Dianisylhydrazins war also nicht eingetreten; bei den vielen Versuchen, die ich zur Isolirung unternahm, erhielt ich bei der Destillation mit Wasserdämpfen Dianisyl.

Das gleiche Produkt erhielt ich nach der von E. Fischer angegebenen Bereitungsweise durch Zerlegen des oben beschriebenen dianisyldihydrazinsulfonsauren Kaliums. Letzteres wurde jedoch nicht mit concentrirter Salzsäure erhitzt, sondern, um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können, in der gleichen Menge absolutem Alkohol vertheilt und unter lebhaftem Umrühren allmählich mit der zur Zersetzung nöthigen Menge concentrirter Salzsäure versetzt.

Die Mischung gestand dadurch zu einem dicken, farblosen Brei; sie wurde noch einige Zeit unter Rühren stehen gelassen, wobei die Farbe dunkler wurde. Der Rückstand wurde abgesaugt, auf Thontellern abgepresst und mit heissem Wasser ausgekocht; im Filtrat entstand mit Kalihydrat kein Niederschlag, auch wurde Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

Der verbleibende Rückstand besass dieselben Eigenschaften, wie der bei der ersten Bereitungsweise erhaltene Niederschlag.

Dianisyl

ist in besserer Ausbeute auf folgende Weise erhalten worden:

20 Grm. festes Tetrazosulfat wurden mit 100 Grm. absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Da das Tetrazodianisylsulfat sehr beständig ist, wurden zur Beschleunigung

der Reaction einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure beigefügt. Nach ca. $^1/_2$ Stunde ging die Reaction auf einmal vor sich, es trat ausserordentlich stürmische Stickstoffentwicklung ein, weshalb der Kühler sehr lang und der Kolben sehr gross gewählt werden musste; der Kühler wurde nach beendeter Bildung des Dianisyls umgelegt und unveränderter Alkohol abdestillirt.

Der braune, syrupöse Rückstand war schwer zu reinigen; in Alkohol oder Aether umgelöst, blieb immer ein braunes, schmutziges Oel übrig; mit reiner Pottasche getrocknet und im Vacuum mit freier Flamme destillirt, trat Zersetzung und Verkohlung ein.

Schliesslich erhielt ich das Präparat durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen als farbloses Oel, das sehr schwer — durch tagelanges Stehen bei minus 5—6° — zu kleinen, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Die Krystalle wurden aus Aether umkrystallisirt und im evacuirten Exsiccator schnell zum Erstarren gebracht; es entstehen hierdurch vorzüglich ausgebildete, durchsichtige und schwach gelb gefärbte Prismen.

So gereinigt, lässt es sich bei der nöthigen Vorsicht auch ohne Vacuum destilliren und geht dabei als nur noch schwach gefärbtes Oel über, das bei entsprechender Abkühlung erstarrt.

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 20 Grm. Sulfat erhielt ich 2,2 Grm. des Präparates, statt 9 Grm., d. i. 24,4 % der Theorie.

Das Dianisyl bildet fast farblose, grosse Prismen; es schmilzt bei 35,5° und siedet genau bei 328°; auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich unter Entwicklung eines eigenartigen, nicht unangenehmen Geruches. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Analyse:

0,2965 Grm. Substanz gaben 0,8513 CO_2 und 0,1783 Grm. Wasser.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_4 . OCH_3\\ \vert\\ C_6H_4 . OCH_3\end{matrix}$	Gefunden:
C	78,50	78,29 %
H	6,54	6,68 „

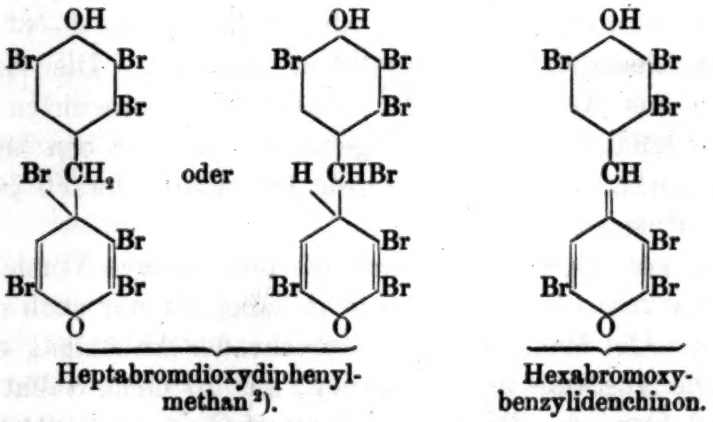
Dresden, Juli 1898.

Ueber Methylenchinone der Dibenzyl- und Stilbenreihe und zugehörige Ketochloride;

von

Th. Zincke.

Wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe[1]), ist es mir in Gemeinschaft mit Herrn Krügener gelungen, das Heptabromdioxydiphenylmethan, welches zu den Phenolbromiden mit beweglichem Bromatom gehört, durch Abspaltung von HBr in ein charakteristisches und sehr reactionstähiges Methylenchinon, in Hexabromoxybenzylidenchinon überzuführen:



Das Hexabromoxybenzylidenchinon giebt beim Behandeln mit Wasser, mit Methylalkohol und mit Essigsäure dieselben Derivate wie das Heptabromid.

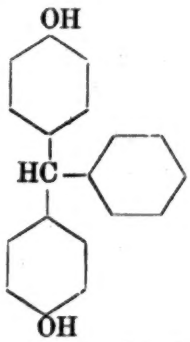
Durch diese Versuche ist, wie ich glaube, unsere Kenntniss der reactionsfähigen Phenolbromide — ich will sie der Kürze halber Pseudoketobromide nennen — um ein Bedeutendes weiter gekommen. Wenigstens für einen Fall ist der experimentelle Beweis geliefert worden, dass die Beweglichkeit des einen Bromatoms, die Austauschbarkeit desselben gegen OH, OCH_3, OC_2H_3O auf der Bildung eines Zwischenproduktes beruht.

---

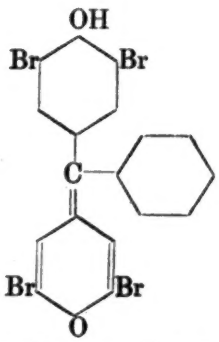
[1]) Dies. Journ. [2] 58, 441.

[2]) Der Einfachheit wegen sind bei den Sechsringen die C- und H-Atome weggelassen.

Wie die Fortsetzung der Versuche gezeigt hat, lassen sich auch in anderen Reihen ohne Schwierigkeiten solche Methylenchinone gewinnen. Sehr leicht erfolgt z. B. die Bildung eines derartigen Chinons beim Dioxytriphenylmethan unter dem Einfluss von Brom:

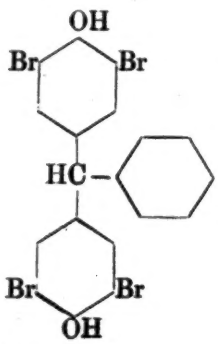


Dioxytriphenylmethan.



Tetrabromoxydiphenylmethylenchinon.

Dieses Chinon ist ungleich beständiger wie das aus Dioxydiphenylmethan erhaltene, es geht viel schwieriger Additionen ein; das zugehörige Phenol:

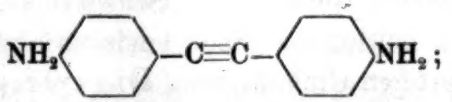


ist aber leicht zu erhalten.

Auch in der Stilben- resp. Dibenzylreihe lassen sich, wie ich mit Herrn Fries zusammen gefunden habe, chinonartige Derivate darstellen, welche, obwohl sie zwei Chinonsauerstoffatome enthalten, dem Benzylidenchinon aus Dioxydiphenylmethan an die Seite gestellt werden müssen. Ein Theil dieser Untersuchungen ist abgeschlossen und um mir die Weiterführung der Versuche zu sichern, stelle ich das hierher Gehörige zusammen, da auch Auwers einer kurzen vorläufigen Notiz zufolge mit Versuchen in der Stilbenreihe beschäftigt ist.[1])

[1]) Ber. 32, 25.

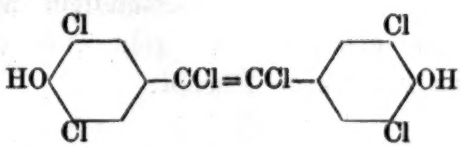
Unser erstes Ausgangsmaterial bildete das p-Diamidotolan:



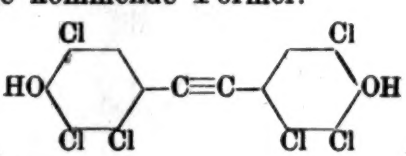
durch Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung kann es übergeführt werden in normale, sehr chlorreiche Ketochloride. Zwei dieser Verbindungen konnten wir isoliren, sie entsprechen beide der Formel: $C_{14}H_5Cl_{13}O_2$; der Schmelzpunkt liegt bei 245°—247° bezw. bei 212°. Die Constitution und die gegenseitigen Beziehungen haben sich bis jetzt nicht aufklären lassen.

Beide Ketochloride liefern bei der Reduction ein und dasselbe Produkt, ein zweiwerthiges Phenol von der Formel: $C_{14}H_6Cl_6O_2$ (Schmelzp. 248°); die Diacetylverbindung schmilzt bei 180°.

Die Constitution dieses Phenols muss unseren Versuchen zufolge durch die Formel:

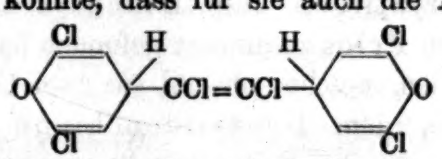


ausgedrückt werden, es ist ein Derivat des Dioxystilbens; die noch in Frage kommende Formel:

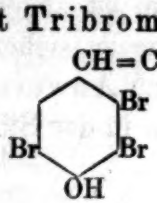


erscheint ausgeschlossen.

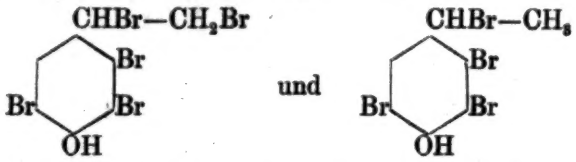
Ihrem ganzen Verhalten nach ist die fragliche Verbindung ein Phenol, wir haben keine Beobachtung gemacht, welche dafür sprechen könnte, dass für sie auch die Formel:



in Betracht zu ziehen sei. An diese Formel mussten wir denken, da Versuche mit Tribromvinylphenol:



ergeben hatten, dass Verbindungen wie

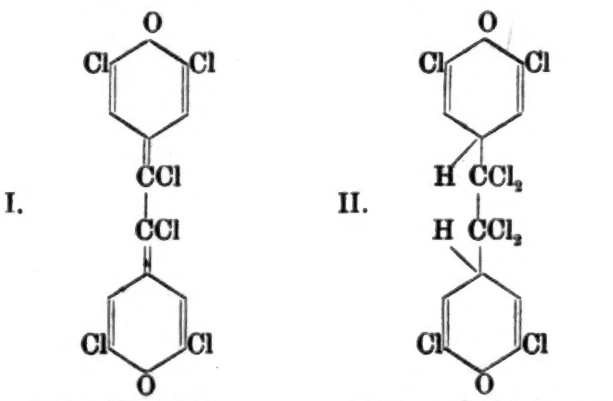


nicht existenzfähig sind, sondern in die Ketoform übergehen (vergl. den theoretischen Theil).

Bei dem obigen Phenol der Stilbenreihe findet ein solcher Uebergang nicht statt, er tritt aber sofort ein, wenn Addition von 2 At. Chlor erfolgt. Ganz glatt lässt sich diese Addition aber nicht ausführen; in der Kälte findet kaum Einwirkung statt, man muss in heissem Eisessig chloriren. Neben kleinen Mengen höher gechlorter Ketochloride (Schmelzp. 258° u. 212°) und dem Additionsprodukt: $C_{14}H_6Cl_8O_2$, welches farblose, compakte, kleine Krystalle bildet (Schmelzp. 222°), entsteht noch einer othe, in schönen langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welcher die Formel $C_{14}H_4Cl_6O_2$ zukommt (Schmelzp. 248°).

Beide Verbindungen stehen sich sehr nahe, sie stehen in demselben Verhältniss zu einander, wie das eingangs erwähnte Heptabromdioxydiphenylmethan und das Hexabromoxybenzylidenchinon.

Die beiden folgenden Formeln erläutern diese Beziehungen:



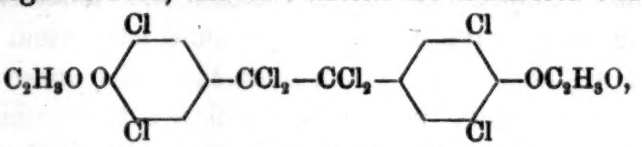
Rothe Verbindung $C_{14}H_4Cl_6O_2$.

Weisse Verbindung[1] $C_{14}H_6Cl_8O_2$.

Durch Behandeln mit Salzsäure in essigsaurer Lösung geht die rothe Verbindung glatt und leicht über in die weisse,

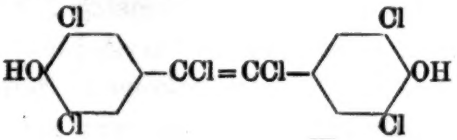
[1]) Bei dieser Verbindung und einigen der folgenden haben wir der Kürze wegen nur eine Formel gegeben, nicht zwei wie oben bei dem Dioxydiphenylmethanderivat.

es findet Addition von 2 Mol. HCl statt; umgekehrt kann die weisse Verbindung sehr leicht durch Abspaltung von Salzsäure in die rothe umgewandelt werden. Diese Abspaltung lässt sich am besten erreichen durch vorsichtiges Erwärmen mit Alkohol oder wässrigem Aceton; auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt sie ein, es bildet sich das rothe Chinon, welches aber bei längerem Kochen verschwindet, die Salzsäure wird wieder aufgenommen, und es entsteht die erwartete Verbindung:



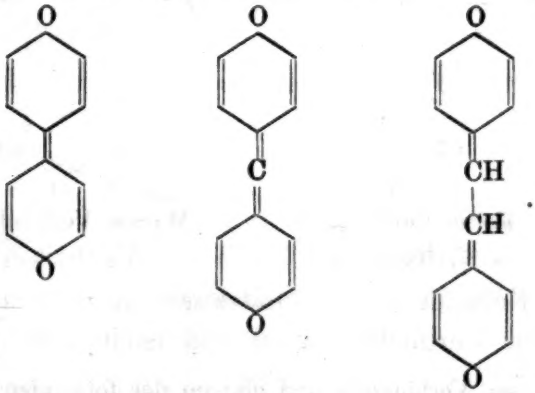
welche dicke farblose Krystalle bildet (Schmelzp. 176°—177°).

Durch Reduction gehen die rothe und die weisse Verbindung wieder in das Phenol:



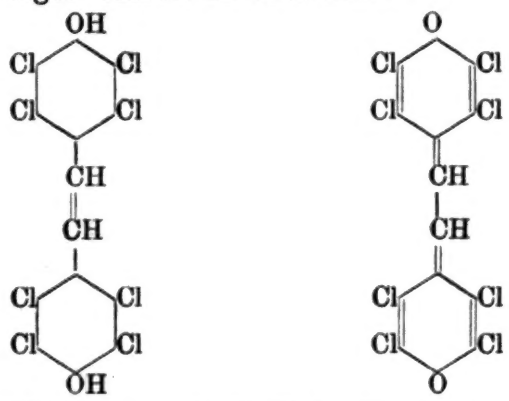
über.

Das sind genau dieselben Beziehungen, wie sie zwischen den Abkömmlingen des Dioxydiphenylmethans beobachtet worden sind. Die weisse Verbindung $C_{14}H_6Cl_8O_2$ (II) entspricht dem Heptabromdioxydiphenylmethan, während die rothe $C_{14}H_4Cl_6O_2$ (I) ein Analogon des Benzylidenchinons ist; sie kann als ein zweifaches Methylenchinon angesehen werden, einer besonderen Reihe von p-Chinonen angehörend. Die folgenden Formeln geben die ersten drei Glieder dieser Reihe:



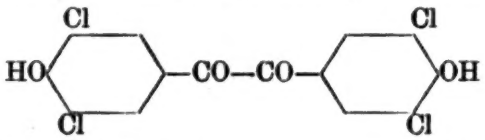
Von dem Anfangsglied sind Halogenverbindungen bekannt, welche durch Oxydation von Diphenolderivaten erhalten werden

können[1]), das zweite Glied wird, vom Dioxydiphenylmethan ausgehend, zugänglich sein und ein Derivat des dritten Chinons liegt in der beschriebenen rothen Verbindung $C_{14}H_4Cl_6O_2$ (I) vor; einfachere Abkömmlinge, vielleicht das Chinon selbst werden sich aus Dioxystilben darstellen lassen (vergl. unten). Auch durch Oxydation des Octochlordioxystilbens scheint ein hierhergehöriges Chinon zu entstehen:



Die rothe Verbindung $C_{14}H_4Cl_6O_2$ (I) reagirt mit Wasser, Methylalkohol, Essigsäure in derselben Weise wie das gebromte Benzylidenchinon, die Reaction verläuft nur langsamer und bedarf höherer Temperatur; es entstehen farblose, in Alkali lösliche Verbindungen. Die genannten drei Reagentien führen hier aber zu ein und derselben Verbindung (Schmelzp. über 275°), welcher die Formel $C_{14}H_6Cl_4O_2$ zukommt.

Die Constitution dieser Verbindung wird durch die Formel:

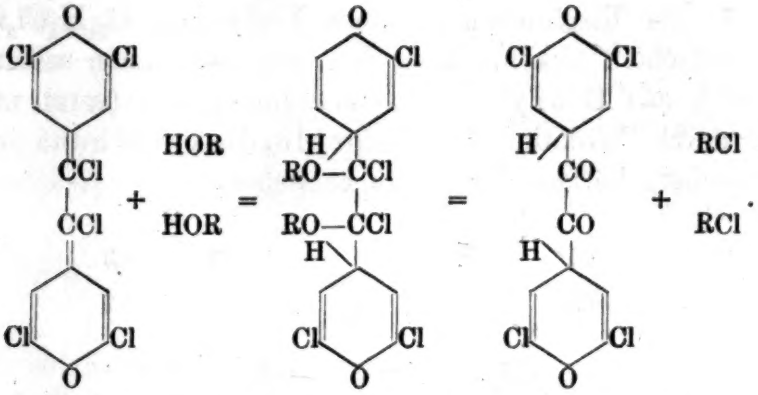


ausgedrückt, ihre Bildung aus dem Chinon $C_{14}H_6Cl_4O_2$ (I) unter dem Einfluss von Wasser, Alkohol oder Essigsäure ist leicht verständlich. Zunächst findet, genau wie bei dem Benzylidenchinon[2]) Addition der betreffenden Substanzen statt, die so entstehenden Verbindungen sind aber nicht beständig, sie zersetzen sich sofort unter Abspaltung von HCl, CH_3Cl, C_2H_3OCl und dann tritt Umwandlung in die Phenolform, also in das oben formulirte Dioxybenzilderivat ein. Die folgenden

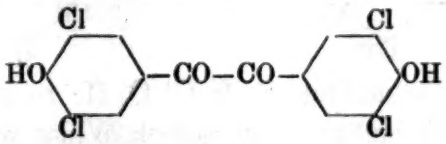
[1]) Eine Untersuchung derselben ist in Angriff genommen.

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 446.

Formeln (R=H, CH_3, C_2H_3O) erläutern diese Auffassung der Reaction:

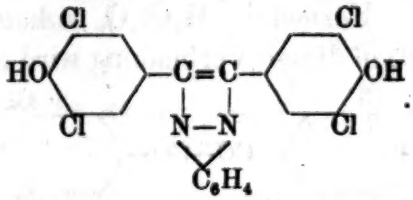


In dieser Form scheint die Verbindung aber nicht zu existiren, bei allen Versuchen erhielten wir sie alkalilöslich; die Verschiebung des Wasserstoffatoms, der Uebergang in das Phenol:

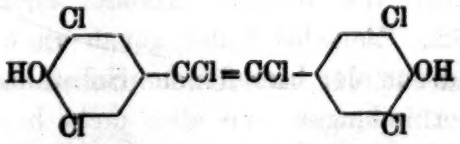


tritt hier augenscheinlich sofort ein.

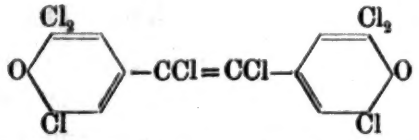
Dass die Verbindung thatsächlich ein Benzilderivat ist, beweist ihr Verhalten gegen o-Phenylendiamin, es entsteht ein gut charakterisirtes, alkalilösliches Azin:



Das ursprüngliche, zu diesen Versuchen verwandte Dioxystilbenderivat:



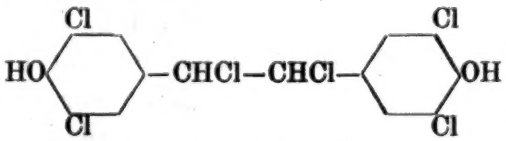
lässt sich aber auch leicht in ein wirkliches Ketochlorid überführen, es gleicht in dieser Beziehung dem Dichlor-p-Kresol. Wird es in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk behandelt, so entsteht eine Verbindung: $C_{14}H_4Cl_8O_2$ (Schmelzp. 185°), welcher jedenfalls die Constitutionsformel:



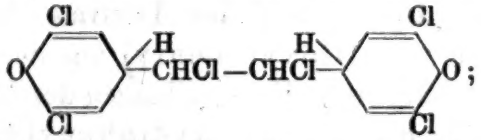
zukommt; aus Jodkalium macht sie Jod frei und geht durch Reduction wieder in das Phenolderivat zurück.

Die meisten der hier erwähnten Verbindungen sind Derivate des p-Dioxystilbens, wir haben deshalb auch dieses Phenol mit in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Auf Grund der oben mitgetheilten Beobachtungen und der beim Dioxydiphenylmethan gemachten Erfahrungen liess sich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, in welcher Weise die eintretenden Reactionen verlaufen würden. Principiell Neues konnten wir nicht erwarten, die Versuche mussten aber doch angestellt werden, einerseits um die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen zu prüfen, andererseits um die sich bildenden Körper mit dem oben beschriebenen zu vergleichen.

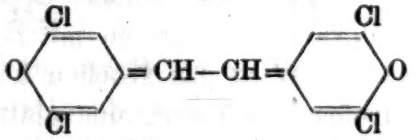
Bei der Einwirkung von Halogen auf Dioxystilben konnten sowohl Additions- wie auch Substitutionsprodukte sich bilden. Bei Anwendung von überschüssigem Chlor erwarteten wir ein Hexachlorderivat, dem man entsprechend seiner Bildungsweise die Formel:



geben könnte. Unserer Meinung nach ist eine solche Verbindung nicht beständig, sie geht aus der Phenolform in die Ketoform über, also in ein Pseudoketochlorid:

III. 

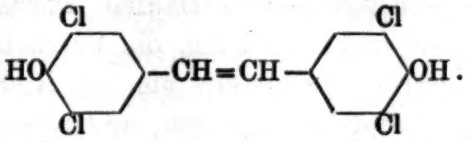
dieses musste leicht 2HCl abspalten und so das Chinon:

IV. 

liefern.

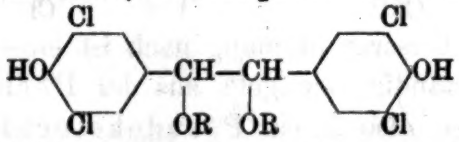
Beide Verbindungen, welche in den nächsten Beziehungen zu den Derivaten aus Diamidotolan stehen (I u. II),

bilden sich in der That sehr leicht. Das Hexachlorid $C_{14}H_8Cl_6O_2$ krystallisirt in weissen Nadeln, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Rothwerden; es spaltet sehr leicht 2 Mol. HCl ab, z. B. beim Erwärmen mit Alkohol oder Aceton und Wasser, sowie auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Das auf diese Weise entstehende Chinon $C_{14}H_6Cl_4O_2$ ist in dem gewöhnlichen Lösungsmittel fast unlöslich, es gleicht äusserlich dem rothen amorphen Phosphor, beim Erhitzen gegen 300° verliert es seine braunrothe Farbe. Durch Salzsäure kann es sehr leicht wieder in das Hexachlorid zurückverwandelt werden. Von Zinnchlorür wird es reducirt und in Tetrachlordioxystilben verwandelt (Schmelzp. 239°):



Von Methyl- und Aethylalkohol wird das Chinon $C_{14}H_6Cl_4O_2$ (IV) beim Kochen nur sehr langsam angegriffen, rasch erfolgt Reaction beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°, das braunrothe Chinon geht farblos in Lösung. Weniger leicht reagirt eine Mischung von Aceton und Wasser, man muss sehr lange im Rohr auf 100° erhitzen, um Einwirkung zu erzielen. Bei höherer Temperatur tritt die Reaction leicht ein.

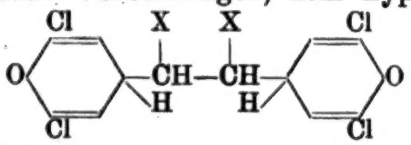
Die auf diese Weise entstehenden Verbindungen sind farblos und alkalilöslich, sie entsprechen der Formel:



(R = H, CH_3, C_2H_5); es sind also Derivate des Dibenzyls, sie werden auch vom Dioxydibenzyl aus zugänglich sein.

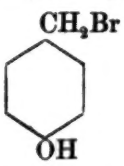
Alle hier geschilderten Umwandlungen des Dioxystilbens entsprechen den bei dem Dioxydiphenylmethan durchgeführten, nur die Bildung des Chinons $C_{14}H_6Cl_4O_2$ aus dem zugehörigen Hexachlorid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid macht eine Ausnahme. Wird das Kochen fortgesetzt, so geht das Chinon fast farblos in Lösung, eine glatte Reaction unter Wiederaufnahme der beiden Mol. HCl scheint aber nicht stattzufinden, wir haben die gesuchte Diacetylverbindung mit 6 At. Cl nicht rein erhalten können.

Ob sich aus dem Chinon $C_{14}H_6Cl_4O_2$ (IV) und $C_{14}H_4Cl_8O_2$ (I) auch alkaliunlösliche Verbindungen, dem Typus

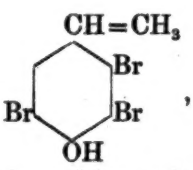


($X = OH, OCH_3, OC_2H_3O$) entsprechend, darstellen lassen, haben wir noch nicht entscheiden können, für wahrscheinlich halten wir es nicht. Bei der Anlagerung von H-Atomen spielen die Methylengruppen überhaupt keine Rolle, beide Chinone (I u. IV) gehen, wie schon hervorgehoben worden ist, bei der Reduction in Stilbenderivate über, nehmen also nur 2 At. H auf.

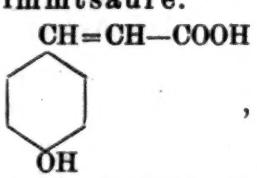
Das Dioxystilben bietet aber noch ein anderweitiges Interesse, es ist ein sehr geeignetes Material, um die wichtige Frage: Sind Verbindungen von der allgemeinen Formel:



beständig oder gehen sie sofort in die Ketoform über, auch in dieser Reihe experimentell zu prüfen. Die Versuche mit dem Vinylderivat:



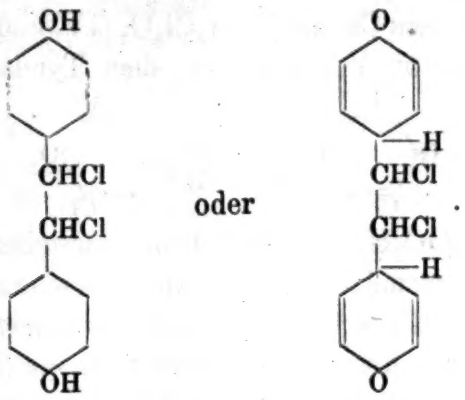
auf welche ich schon oben hingewiesen habe, sowie neuere Versuche mit p-Oxyzimmtsäure:



entscheiden diese Frage im letzteren Sinne. Die benutzten Verbindungen enthalten aber Halogen in der Hauptkette, was vielleicht nicht ohne Einfluss ist.

Hier bei dem Dioxystilben erschien es möglich, 2 At. Chlor zu addiren[1]), wodurch man eine der beiden folgenden Verbindungen erhalten konnte:

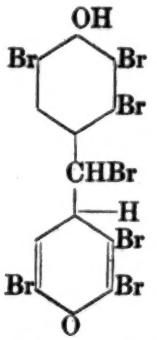
[1]) Brom verhält sich ebenso wie Chlor, wir haben die Bromverbindungen aber noch nicht durchgearbeitet.



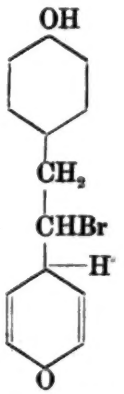
Bildete sich sofort die Ketoform, das Pseudoketochlorid, so musste durch Abspaltung von HCl ein halogenfreies Chinon entstehen:

Leider ist es uns bis jetzt, trotz vielfacher Versuche noch nicht gelungen, eine glatte Addition von Halogen (Chlor) zu erzielen. Die meisten der dargestellten Produkte enthielten mehr wie 2 At. Chlor, nur bei Anwendung einer unzureichenden Menge von Chlor entstand eine anscheinend einheitliche Verbindung mit 2 At. Chlor. Sie gab sehr leicht Salzsäure ab, das entstehende braunrothe Chinon war aber keineswegs frei von Halogen, es enthielt noch annähernd 2 At. Chlor. Unsere Verbindung dürfte demnach ein Gemenge von unverändertem Dioxystilben mit einem Tetrachlorketochlorid gewesen sein. Die Versuche sollen aber fortgesetzt werden, das schliessliche Resultat erscheint uns aber nicht zweifelhaft, wir glauben, dass auch bei Aufnahme von nur 2 At. Chlor das Pseudoketochlorid entsteht und dass dieses in das chlorfreie Chinon sich wird überführen lassen.

Auch die Addition von Bromwasserstoff an Dioxystilben haben wir versucht; das Resultat hat aber unseren Voraussetzungen nicht entsprochen. Wir erwarteten hier ein Pseudoketobromid, welches noch zur Hälfte Phenol sein musste, also dem Derivat aus Dioxydiphenylmethan [1]) entsprochen haben würde:



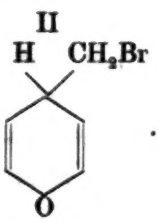
Derivat aus Dioxydiphenylmethan.



Erwartetes Produkt aus Dioxystilben.

Thatsächlich erfolgt Einwirkung von Bromwasserstoff, aber das erhaltene Produkt ist bromfrei und dürfte wohl die noch unbekannte malenoïde Form des Dioxystilbens vorstellen worüber weitere Versuche entscheiden sollen. Auch bei anderen hier erwähnten Verbindungen wird man die sterischen Verhältnisse berücksichtigen müssen. Die sehr verschiedene Löslichkeit der Chinone I und IV ist sonst schwer zu verstehen.

Was die theoretische Auffassung der Pseudoketohalogenverbindungen angeht, so habe ich schon in der vorigen Mittheilung kurz darauf hingewiesen, dass neben der früher gegebenen Deutung (Formel I) noch eine andere in Betracht zu ziehen ist (Formel II):



Prüft man ohne Vorurtheil die verschiedenen neueren Beobachtungen, so wird man der letzteren Formel eine grosse

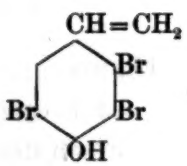
---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 444.

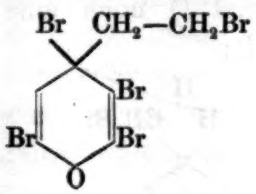
Wahrscheinlichkeit zusprechen müssen; streng bewiesen ist sie natürlich noch nicht, ebenso wenig aber auch die jetzt von Auwers vertretene.[1])

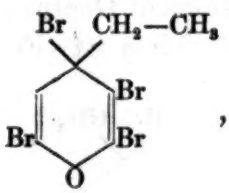
Ich habe früher die Bildung der Pseudoketobromide als einen Oxydationsvorgang aufgefasst und bin so zu der Formel I gekommen, welche auch, wie ich mehrfach gezeigt habe, die meisten Umwandlungen der Pseudoketobromide in ausreichender Weise verstehen lässt. Wenn mir diese Formel jetzt zweifelhaft erscheint, so hat das seinen Grund in verschiedenen Beobachtungen.

In erster Linie kommt die Bildung hierher gehöriger Derivate aus ungesättigten Phenolen in Betracht. Aus p-Aethylphenol haben Siebert und ich eine Pentabromverbindung dargestellt, welche ein bewegliches Bromatom enthält, durch Reduction geht dieses Pentabromid über in Tribromvinylphenol:



Letzteres addirt in Eisessiglösung sowohl Brom als auch Bromwasserstoff, die entstehenden Verbindungen sind aber keine Phenole, sondern Pseudoketobromide, mit Brom bildet sich das Pentabromid zurück, aus welchem das Vinylderivat entstanden ist, mit Bromwasserstoff entsteht eine Tetrabromketoverbindung derselben Reihe. Im Sinne der alten Auffassung kommen diesen Bromiden die Formeln[2]) zu:



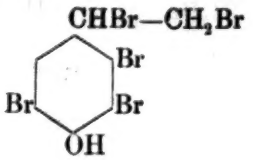


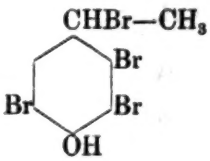
ihre Entstehung kann aber nur so erfolgen, dass sich zunächst die Verbindungen:

---

[1]) Ann. Chem. **301**, 203.

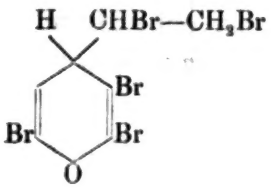
[2]) Dies. Journ. [2] **58**, 443 ist die erste Formel durch verschiedene Druckfehler ganz entstellt.

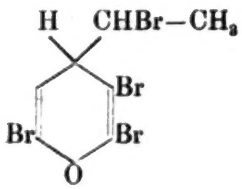




bilden, welche dann Umlagerung erleiden, bestehend in der Wanderung eines Wasserstoff- und eines Bromatoms.

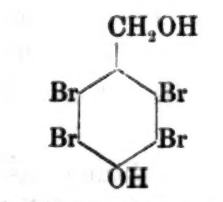
Einfacher stellt sich der Vorgang, wenn die zweite Auffassung richtig ist, nach welcher den betreffenden Verbindungen die Formeln:



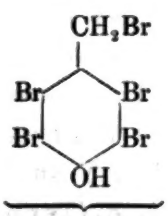


zukommen würden. Jetzt würde es sich um einen Vorgang handeln, welcher häufig genug beobachtet wird: Umlagerung einer Oxyverbindung in die isomere Ketoform.

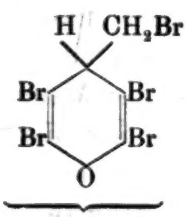
Auch die von Auwers zuerst beobachtete Bildung von Pseudoketobromiden aus Phenolalkoholen unter dem Einfluss von Halogenwasserstoff ist so leichter verständlich[1]), z. B.:



Tetrabromoxybenzylalkohol.



Zwischenprodukt.



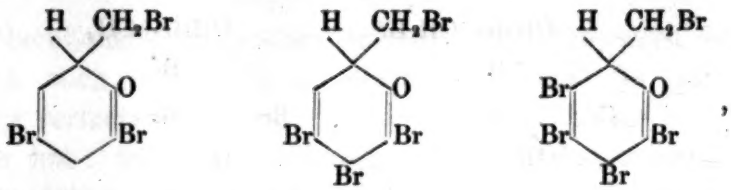
Isom. Pseudoketobromid.

An die Versuche mit dem Vinylphenolderivat schliessen sich die mit dem Dioxystilben an, ihre Bedeutung ist schon hervorgehoben, so dass ich hier nicht mehr darauf eingehe.

Aber auch Phenole mit gesättigter Seitenkette können unter Bedingungen in Pseudoketobromide übergehen, welche zunächst Substitution in der Seitenkette herbeiführen müssen. Aus Di-, Tri- und Tetrabrom-o-kresol entstehen z. B. die zugehörigen Pseudoketobromide:

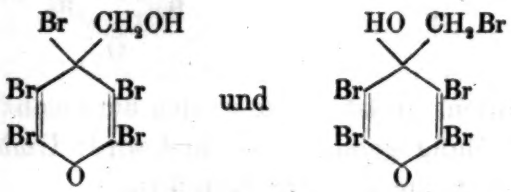
---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **56**, 159.



wenn die berechnete Menge Brom mit Hülfe eines Luftstroms durch die hoch erhitzte Verbindung hindurch geleitet wird.

Von Bedeutung scheinen mir ferner die Oxydationsversuche zu sein, welche ich mit Wiederhold bei dem Pseudoketobromid aus Tetrabrom-p-kresol angestellt habe.[1]) Es hat sich ergeben, dass diese Verbindung, ohne Brom zu verlieren, in Oxyverbindungen übergehen, für welche wir damals zwei Formeln ins Auge fassten:



Die zweite Formel erscheint jetzt sehr wahrscheinlich; die Oxydation würde in einer Ueberführung des H-Atoms in OH bestehen.

Dass unter dem Einfluss von Alkali die Pseudoketoverbindungen nicht in die Phenolform übergehen, sich nicht lösen, ist meiner Meinung nach kein ausreichender Grund zur Verwerfung der hier entwickelten Formeln.[2])

Nicht unerwähnt will ich auch die Beobachtung lassen, dass p-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzoësäure und Dioxybenzophenon nur in Substitutionsprodukte, nicht aber in Pseudoketobromide übergeführt werden konnten; nach der jetzigen Auffassung wird das verständlich, es fehlt die zur Bildung der Ketobromide nöthige Seitenkette.

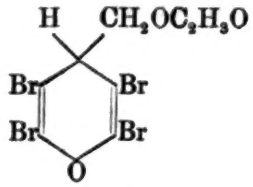
Die Erklärung über den Verlauf der verschiedenen Reactionen, welche die Pseudoketohalogene auszeichnen, wird durch die neuere Auffassung nicht berührt. Die meisten Reactionen kommen unter Bildung eines Methylenchinons zu Stande, dessen Abscheidung bei einigen Verbindungen bereits

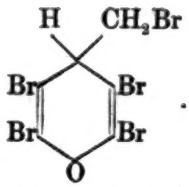
[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 170 u. 172.

[2]) Vergl. Auwers, Ann. Chem. **301**, 203.

gelungen ist (vergl. oben). An dieses Methylenchinon addiren sich die reagirenden Substanzen, zunächst unter Bildung von Verbindungen, welche noch die Chinonform besitzen, aber durch Umlagerung übergehen können in Phenole, wie Krügener und ich dieses bei dem Benzylidenchinon aus Dioxydiphenylmethan dargelegt haben.[1])

Die durch Addition von Essigsäure entstehenden Derivate, welche in Alkali nicht löslich sind, gehören vielleicht noch der Chinonreihe an, sie correspondiren den Bromiden, welche auch durch Addition von Halogenwasserstoff aus den Chinonen entstehen können, z. B.:

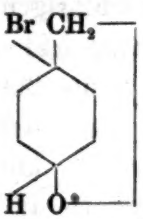




Von einigen Derivaten existirt wahrscheinlich die alkalilösliche Phenolform und die alkaliunlösliche Chinonform.

Was die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pseudoketobromide angeht, so habe ich darauf hingewiesen, dass bei dieser Reaction die Ketobromide möglicherweise als wirkliche Phenolderivate zu reagiren vermöchten. Bei der älteren Auffassung hat diese Annahme etwas gezwungenes, bei der neueren liegt sie dagegen sehr nahe, sie trifft aber für die beiden Ketochloride $C_{14}H_6Cl_8O_2$ (II) und $C_{14}H_8Cl_6O_2$ (III) nicht zu, aus beiden entsteht zunächst Chinon (I und IV).

Einige der hier erwähnten Versuche scheinen mir in unzweideutiger Weise gegen die Annahme von Auwers[2]) zu sprechen, dass die Bildung der Pseudoketobromide auf der intermediären Bildung von Methylenchinon beruhe, gleichgültig ob die von Auwers gegebene Formel:



richtig ist oder nicht.

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 446. [2]) Ann. Chem. 301, 203.

Die Ueberführung der o-Kresolderivate in Pseudoketobromide auf die angegebene Weise dürften schwer mit dieser Erklärung in Einklang zu bringen sein. Noch weniger stimmt eine solche Annahme mit den bei den Ketochloriden aus Dioxystilben gemachten Beobachtungen; die betreffenden Chinone sind ausserordentlich schwer löslich, sie sind ferner sehr stark gefärbt und sollten trotz ihrer Reactionsfähigkeit sich zu erkennen geben, wenn sie intermediär entständen. Irgend einen Beweis für seine Auffassung hat Auwers noch nicht erbracht; als er sie aufstellte, war überhaupt kein hierhergehöriges Methylenchinon bekannt, ich habe meine diesbezüglichen, von Erfolg begleiteten Versuche erst später veröffentlicht.

Marburg, im Februar 1899.

Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure;

von

Julius Thomsen.

Als Ergänzung der in diesem Journal[1]) von den Herren F. Foerster und F. Jorre mitgetheilten Untersuchungen über die Zersetzbarkeit der unterchlorigen Säure, darf ich wohl an eine kleine Versuchsreihe erinnern, die ich in den „Thermochemischen Untersuchungen“ Bd. 2, S. 123 über diesen Gegenstand mitgetheilt habe. Es heisst daselbst gelegentlich meiner Untersuchungen über die thermochemischen Daten der unterchlorigen Säure:

„Die Lösung der unterchlorigen Säure wurde durch Absorption von gasförmigem Anhydrid der Säure in Wasser dargestellt. Eine saure Lösung, die 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. ClOH enthält, ebenso wie die stärker verdünnten Lösungen, hält sich mehrere Tage völlig unverändert. Ebenso constant sind Lösungen der Säure in Natronhydrat, wenn ein

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 53 ff.

Ueberschuss an Natronhydrat zugegen ist; dagegen zersetzen Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, wenn ein Ueberschuss der Säure zugegen ist, sich so schnell, dass man die Zersetzung von Stunde zu Stunde beobachten kann. Die Concentration der Lösungen wurde durch Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali festgestellt; die Methode ist sehr genau, wenn man, wie ich stets verfahre, die Quantität der benutzten Flüssigkeiten nicht durch Messen, sondern durch Wägen bestimmt und kein Sauerstoff enthaltendes Wasser benützt. Da es nicht ohne Interesse ist, diesen Unterschied in der Stabilität der unterchlorigen Säure durch Zahlen ausgedrückt zu sehen, gebe ich hier einige Daten.

Eine Lösung von reiner unterchloriger Säure zeigte gleich nach der Darstellung die Stärke ClOHAq = 6994, d. h. dass 6994 Grm. der Lösung 1 Mol. ClOH enthalten, wenn H = 1 Gramm angenommen wird. Die Säure zeigte durch wiederholtes Titriren folgende Stärke:

Anfangs	nach 20 Min.	1 St.	5 St.	1 Tag	2 Tagen	6 Tagen
6994	6985	6977	7000	6999	7001	7120

In zwei Tagen hatte die Säure sich nur um 1 Tausendstel an Stärke geändert, in 6 Tagen um 2%.

Ganz anders verhielt sich die freie Säure enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Eine Natronlösung von der Stärke NaOHAq = 7228 Grm. wurde mit Chlor behandelt, und 200 Grm. dieser Lösung hatten 1,52 Chlor absorbirt, was etwas mehr als anderthalb Atomen Chlor entspricht. Der Titer der Lösung sollte demnach

$$\frac{2.35,46}{1,52} . 201,52 = 9403$$

sein. Die Titrirung gab dagegen

nach 10 Min.	20 Min.	1 Stunde	5 Stunden	1 Tag	2 Tagen
9689	9794	10473	11135	13294	14007

Nach zwei Tagen war die Lösung so stark zersetzt, dass 14007 Grm. derselben nur 1 Mol. Säure zeigten. Da die besprochene Natronlösung, durch Chlor in normales unterchlorigsaures Salz und Chlornatrium umgesetzt, einen Titer von

14527 Grm. geben würde, so hat sich demnach in 2 Tagen fast der ganze Ueberschuss der unterchlorigen Säure zersetzt".

So weit meine besprochene Mittheilung; die Resultate derselben stehen demnach mit den von den Herren Foerster und Jorre weiter durchgeführten Untersuchungen in völligem Einklang.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, Februar 1899.

Ueber die Molekulargrösse des flüssigen Wasserstoffs;

von

Wilhelm Vaubel.

In einer grösseren Abhandlung „Ueber die Molekularassociation flüssiger Körper", die ich vor Kurzem in diesem Journal[1]) veröffentlichte, gab ich die für Wasserstoff unter Zugrundelegung des Siedepunktes von $-243{,}5^{\circ}$ berechnete Molekulargrösse zu 3,8 an. Diese Zahl ist insofern fehlerhaft berechnet, als hierbei an Stelle von zwei, der für den gasförmigen Wasserstoff gültigen Atomzahl, nur die Zahl eins zu der unter Spalte VIII der betreffenden Zusammenstellung gegebenen Zahl addirt wurde. Dadurch würde sich die betreffende Zahl auf 4,8 erhöhen. Legt man aber den von Dewar[2]) bestimmten Siedepunkt des Wasserstoffs, nämlich -238°, zu Grunde, so berechnet sich die Molekulargrösse des flüssigen Wasserstoffs zu 5,2 für die dem Siedepunkt benachbarten Temperaturen.

Wir hätten also dem entsprechend für den Wasserstoff folgende Constanten anzunehmen, von denen die übrigen der Arbeit Dewar's entnommen sind.

Molekulargrösse	des gasförmigen	Wasserstoffs	= 2
„	„ flüssigen	„	= 5,2
Dichte	„ „	„	= 0,07
Siedepunkt	„ „	„	$= -238^{\circ}$
Kritischer Druck (wahrscheinlich)			= 15 Atm.

[1]) Dies. Journ. 57 (1898), S. 337—356.

[2]) Journ. Chem. Soc. 23 (1898), 528—535.

Zum Schlusse benutze ich die Gelegenheit, einen sinnentstellenden Satz in meiner ersten Abhandlung in entsprechender Weise zu corrigiren. Dort heisst es S. 340: „Die Grösse der Molekularassociation lässt sich also leicht in der Weise bestimmen, dass wir mit der im directen Verhältniss zum Atom- oder Molekulargewicht stehenden Zerlegungswärme in die eigentliche Verdampfungswärme dividiren. Die so erhaltene Zahl giebt uns an, wie viel Moleküle bezw. Atome von einem anderen getrennt worden sind beim Uebergang in den Dampfzustand. Wir erhalten also die eigentliche Grösse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem wir zu dem betreffenden Quotienten eines hinzufügen".

Diese beiden Sätze, welche nur für specielle Fälle gültig sind, sollen heissen: „Die so erhaltene Zahl giebt nun an, wie viel Atome bez. Moleküle von einander getrennt worden sind beim Uebergang in den Dampfzustand. Wir erhalten also die eigentliche Grösse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem wir zu dem betreffenden Quotienten die Anzahl der im Gasmolekül enthaltenen Atome hinzufügen."

Alkyl, Alphyl und Arryl;

von

Dr. Vorländer.

Unzweifelhaft ist es von Vortheil, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffreste durch besondere Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. E. Bamberger hat deshalb gelegentlich für aromatische Kohlenwasserstoffradikale (Phenyl, Tolyl u. a.) die allgemeine Bezeichnung „Alphyl" vorgeschlagen.[1]) Diese Bezeichnung findet in jüngster Zeit in wissenschaftlichen Abhandlungen und Patentschriften mehr und mehr Anwendung, obgleich die Wahl des Wortes Alphyl kaum eine glückliche genannt werden darf. Denn, welcher Studirende, welcher Lernende wird nicht zunächst an alipha-

[1]) Ber. 27, 2583.

tische Verbindungen denken, wenn er das Wort Alphyl hört! Dass Alphyl aus Al-phenyl oder aus Alkylphenyl gebildet ist, wird Keinem glaubwürdig erscheinen.

Alphyl ist vielmehr ein durchaus passender Ausdruck für einen einwerthigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, und das aromatische Radikal kann zum Unterschied hiervon „Arryl" heissen.

Nun gebraucht man für einwerthige, aliphatische Kohlenwasserstoffreste schon seit Jahrzehnten den von J. Wislicenus eingeführten Namen „Alkyle", welcher aus „Alkohol" gebildet wurde, und es liegt kein Grund vor, das Wort Alkyl durch ein anderes zu ersetzen. Wohl aber könnte man die Bedeutung von Alkyl erweitern — was jetzt schon vielfach geschieht — und die einwerthigen Kohlenwasserstoffreste im Allgemeinen, sowohl die aliphatischen als die aromatischen, Alkyle nennen. Alkyle stehen im Gegensatz zu Acylen, den Säureradikalen[1]):

I. Alkyle, einwerthige Reste der Kohlenwasserstoffe (CH_3; C_2H_5; C_6H_5; $C_6H_5.CH_2$ u. a.).

a) Alphyle, Reste der aliphatischen (CH_3; C_2H_5),

b) Arryle, Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Phenyl; Tolyl; Naphthyl etc.).

c) Alpharryle, aromatische Reste mit aliphatischem Charakter (Benzyl; Nitrobenzyl u. a.).

II. Acyle, Säureradikale im Allgemeinen (wie $CH_3.CO$; $C_6H_5.CO$; $C_6H_5.CH_2CO$ u. s. f.).

Die Unterscheidung aliphatischer und aromatischer Acyle durch besondere Namen dürfte einstweilen unnöthig sein; doch ist eine Benennung ohne weiteres gegeben:

a) Alphacyle.

b) Arracyle.

Die folgenden Namen sind gleichfalls verständlich: Arrylendiamin, Alphylendiamin, Triarrylmethan, β-Arrylhydroxylamine u. s. w.

---

[1]) Liebermann, Ber. 21, 3372.

Gehärtete Filter No. 575

Die wesentlichen Eigenschaften der gehärteten Filter sind u. A. folgende:

1. **Wiederholte Gebrauchsfähigkeit, da sie sich abwaschen lassen.**
2. **Direkte Verwendbarkeit unter der Luftpumpe, ohne Platinconus.**
3. **Rasches Filtriren, namentlich bei Verwendung von Faltenfiltern.**
4. **Klares Filtriren, selbst bei schwierigen Trübungen.**
5. **Sehr geringer Aschengehalt.**
6. **Ohne zu reissen, können die grössten mit Niederschlägen gefüllten Filter vom Trichter gehoben werden.**
7. **Ein Niederschlag kann, ohne dass Fasern in denselben gelangen, vom Filter abgeschabt werden.**
8. **Alkalische Laugen, concentrirte Salpetersäure, 25%ige Salzsäure, concentrirte Lösungen von Zinnchlorür, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Zinkchlorür und ähnliche ätzende Flüssigkeiten können durch Filter aus diesem Papier filtrirt werden.**

Eine ganz besonders beachtenswerthe Verwendung finden die kleineren Formate 4—7 cm dieser Filter als Ersatz der theuren Platinconuse und als Unterfilter für grosse, leicht reissende Faltenfilter.

Preise dieser Filter:

	4	5½	7	9	11	12½	15	18½	24	27	32	38½	50	cm Durchm.
M.	12.—	15.—	16.—	21.—	29.—	32.—	38.—	49.—	76.—	100.—	122.—	160.—	260.—	die 1000 St.
„	1.30	1.60	1.75	2.70	3.20	3.50	4.20	5.50	8.40	11.—	13.50	17.50	29.—	„ 100 „

M.	12.—	15.—	16.—	21.—	29.—	32.—	38.—	49.—	76.—	100.—	122.—	160.—	260.— die 1000 St.
„	1.30	1.60	1.75	2.70	3.20	3.50	4.20	5.50	8.40	11.—	13.50	17.50	29.— „ 100 „

Der Aschengehalt eines einzelnen Filters ist auf jedem Packet angegeben.

Offene Filter No. 574 (Muster gesetzlich geschützt)

aus gehärtetem Filtrirpapier No. 575.

Bekanntlich gibt es kaum Glastrichter, welche so exakt geformt sind, dass einfach geknickte Filter genau in dieselben passen. Beim Absaugen mit Luftpumpe bilden sich in Folge dessen stets Luftkanäle zwischen Trichter und Filter, welche das rasche Filtriren, Trocknen und Auswaschen des Trichterinhaltes vereiteln. Diesem Uebelstand ist durch die neue Filterform abgeholfen. Dieselben werden so gefalten, dass der über den Halbkreis ragende Theil nach aussen kommt. Das Filter legt sich beim Saugen fest an und es kommt nicht vor, dass Niederschläge durchgezogen werden.

Im Uebrigen wird jeder Chemiker die wirklich praktische Verwendbarkeit bald erkennen.

	5½	7	9	11	12½	15	18½	24	cm Durchm.
M.	12.—	13.—	18.—	22.—	24.—	29.—	37.—	57.—	die 1000 St.
„	1.30	1.45	2.—	2.40	2.70	3.20	4.10	6.30	„ 100 „

Zu diesen neuen Filtern wird nur das gehärtete Papier verwendet, weil dieses ohne jegliche Schutzvorrichtung den starken Druck der Saugpumpe aushält.

Die Preise verstehen sich ab Düren.

Carl Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland

Fabrikanten von Filtrirpapieren.

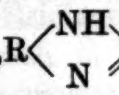
Copyright No. 5745

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXXII. Zur Kenntniss einiger Benzimidazole;

von

R. Walther und Th. von Pulawski.

Schon im Jahre 1872 sind von Hobrecker (Ber. 5, 920) „Anhydrobasen“ oder nach der neueren Bezeichnungsweise „Benzimidazole“ von der allgemeinen Zusammensetzung „  “ gewonnen worden. Das Gebiet derselben ist späterhin in der erfolgreichsten Weise ausgearbeitet worden, namentlich von Wundt, Hübner, Hanemann, Brückner, Fischer, Hinsberg, Funke, Ladenburg, der die Synthese der Alkylbenzimidazole aus Aldehyden und o-Diaminen auffand und eine grosse Zahl „Aldehydinbasen“ darstellte. Sonst ist mittelst der Einwirkung von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden auf die freien o-Diamine, oder durch Reduction der Acidyl-o-nitraniline die Gewinnung der Benzimidazole bekannt gewesen. Bei Behandlung von freien o-Diaminen mit Säurechloriden entsteht nach der Erfahrung das Diacylprodukt neben dem Benzimidazol. Das erstere geht durch Einschluss mit concentrirter Salzsäure in das Benzimidazol unter Abspaltung eines Moleküls freier Säure über. Solche Diacylderivate der o-Diamine wurden speciell von Hinsberg, Udranszky, Uffers, Bistrycki und Anderen beschrieben.

Diese Diacylverbindungen sind naturgemäss neutrale Körper, die aus ihnen hervorgehenden Benzimidazole sind Basen, deren basischer Charakter stark abgeschwächt ist, wenn innerhalb des aromatischen Kerns saure Gruppen vorhanden sind. Der Imidwasserstoff ist unerwarteter Weise sehr wenig reactionsfähig und wird durch Acidylradicale nicht ersetzt, wohl aber durch Alkylradicale.

Die Gewinnung der Benzimidazole sollte eigentlich einfach gelingen, nämlich durch Erhitzen der o-Diamine mit den freien Säuren. Ein Beispiel dafür bildet die Entstehung des Aethenylphenylenamidins durch Kochen von o-Phenylendiamin mit Eisessig. Darauf wird in der Litteratur nur in einzelnen Fällen hingewiesen. Merkwürdiger Weise wurden gerade die einfachen Benzimidazole, die sich von o-Phenylendiamin und aromatischen Säuren ableiten, nicht dargestellt. Es bot sich deshalb Gelegenheit die erwähnte Bildungsmöglichkeit der Benzimidazole zu prüfen und dieselben zu untersuchen.

Dibenzoyl-o-phenylendiamin.

$$C_6H_4\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix}.$$

Wird ein Molekül o-Phenylendiaminchlorhydrat in concentrirter wässriger Lösung mit zwei Molekülen Benzoylchlorid behandelt, so erhält man eine compacte Masse. Der, nach der Behandlung mit Natroncarbonat, welches vorhandene Benzoësäure extrahirt, verbleibende Rückstand krystallisirt aus Eisessig in schönen weissen Nadeln, welche sehr hoch — gegen 300° — schmelzen.

0,1633 Grm. Substanz gaben 0,4532 Grm. CO_2 und 0,0767 Grm. H_2O.
0,1732 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 752 Mm. 13,6 Ccm. N.

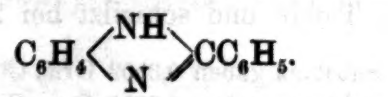
Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
75,94 % C	75,69 % C.
5,17 „ H	5,25 „ H
8,86 „ N	9,08 „ N.

Die Analysenwerthe und der Schmelzpunkt stimmen mit dem von Bistrycki und Udranszky entdeckten Dibenzoylphenylendiamin, welches von diesen Forschern durch Einwirkung von 2 Mol. Benzoësäureanhydrid auf 1 Mol. o-Diamin, und durch Behandlung von o-Diamin mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge erhalten wurde.[1]) Es löst sich ziemlich schwer in heissem Eisessig und ist unlöslich in Säuren, Alkalien, Alkohol, Benzol, Aether und Wasser. Beim Erhitzen

[1]) Ann. Chem. 254, 252.

mit concentrirter Salzsäure bei 200° unter Druck zerfällt der Körper in Benzoësäure und Phenylenbenzamidin.

μ-Phenylbenzimidazol (Phenylenbenzamidin).

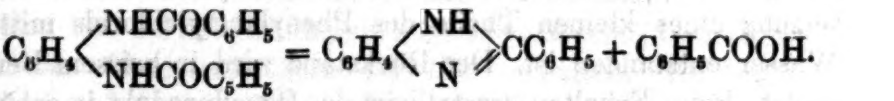


Zur Gewinnung des μ-Phenylbenzimidazols wurden 2 Grm. des Dibenzoylphenylendiamins mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre 3—4 Stunden lang bei 200° erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde darauf eingedampft, und die Benzoësäure aus dem festen Rückstande mit Natriumcarbonat entfernt. Das ungelöst gebliebene Benzimidazol wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schied sich in Tafeln vom Schmelzp. 280° ab und erwies sich als identisch mit dem von Hübner durch Reduction von Benzoyl-o-nitranilin dargestellten Phenylenbenzamidin.[1])

0,1037 Grm. Substanz gaben bei 13° u. 756 Mm. 13,2 Ccm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden:
14,48 % N	14,94 % N.

Aus dem alkoholischen Auszug kann durch Zusatz von Salzsäure Benzoësäure abgeschieden werden. Die Spaltung hat sich demnach in der erwarteten Weise vollzogen:



Die Synthese dieses μ-Phenylbenzimidazols lässt sich übrigens auch durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzoësäure erreichen.

Es muss dann o-Phenylendiamin mit einem kleinen Ueberschuss von Benzoësäure geschmolzen und einige Zeit bei 180° erhitzt werden. Schon bei einer Temperatur von 130° beginnt zwar Wasser auszutreten, aber die Umsetzung ist bei dieser Temperatur unvollständig. Die so gebildete Base ist in kalter concentrirter Salzsäure schwer, in heisser leicht löslich, und lässt sich am besten in Form ihres Hydrochlorats reinigen,

[1]) Ann. Chem. 208, 302.

welches durch Umkrystallisiren aus Wasser mit etwas Thierkohle ganz rein erhalten werden kann. Durch Zusatz von Ammoniak wird die Base aus dem gelösten Hydrochlorat ausgefällt. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Tafeln und schmilzt bei 280°.

I. 0,1318 Grm. Substanz gaben 0,3902 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. H_2O.
II. 0,1305 Grm. Substanz gaben 0,3856 Grm. CO_2 und 0,0641 Grm. H_2O.
0,1071 Grm. Substanz gaben bei 15° 752 u. Mm. 13,7 Ccm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden: I.	II.
80,41 % C	80,72 % C	80,61 % C
5,15 „ H	5,61 „ C	5,41 „ C
14,48 „ N	14,80 „ N	—.

Di-phenacetyl-o-phenylendiamin.

$$C_6H_4\begin{matrix}NHCOCH_2C_6H_5\\NHCOCH_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Lässt man auf eine concentrirte wässrige Lösung von o-Phenylendiaminchlorhydrat Phenylacetylchlorid einwirken, so bildet sich gleich beim geringen Erwärmen des Reactionsgemisches eine compacte Masse, die sich leicht absaugen lässt. Nach dem Absaugen wird sie verrieben und mit Alkalien ausgezogen, um die Phenylessigsäure zu entfernen, die durch Zersetzung eines kleinen Theils des Phenylacetylchlorids mittelst Wasser entstanden ist. Der Rückstand wird in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Diacylprodukt in schönen weissen Nadeln vom Schmelzp. 168° aus.

Es löst sich ziemlich leicht in heissem Benzol, Alkohol, Eisessig und ist in Alkalien, Säuren, Wasser und Aether unlöslich.

0,1084 Grm. Substanz gaben 0,3054 Grm. CO_2 und 0,0580 Grm. H_2O.
0,1400 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 746 Mm. 10,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
76,74 % C	76,84 % C
5,81 „ H	5,94 „ H
8,14 „ N	8,55 „ N.

Die Analysen, sowie die Spaltung dieses Produktes beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck in eine An-

hydrobase und Phenylessigsäure beweisen, dass das Diphenacetylphenylendiamin vorliegt.

μ-Benzylbenzimidazol.

Wird das Diphenacetylphenylendiamin mit concentrirter Salzsäure in einem Einschlussrohre bei 140° circa 4 Stunden lang erhitzt, so spaltet sich die Diacylverbindung in Phenylessigsäure und μ-Benzylbenzimidazol.

Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten eingedampft, mit Natriumcarbonat behandelt und abgesaugt. Aus dem alkalischen Filtrat fällt durch Zusatz von Salzsäure die abgespaltene Phenylessigsäure vom Schmelzp. 76° aus. Der ungelöst gebliebene Theil — das Benzylbenzimidazol — wird am besten in Form seines in kalter Salzsäure schwer löslichen Hydrochlorats gereinigt. Schmelzp. 187°.

0,0821 Grm. Substanz gaben 0,2439 Grm. CO_2 und 0,0447 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
80,77 % C	81,10 % C
5,77 „ H	6,04 „ H.

Einfacher lässt sich dieses Benzoglyoxalinderivat durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit einem kleinen Ueberschuss von freier Phenylessigsäure bis 180° erhalten. Es beginnt zwar schon bei einer Temperatur von ca. 120° Wasser auszutreten, bei längerem Erhitzen und erhöhter Temperatur wird die Ausbeute jedoch besser. Nach dem Erkalten wird die schwarz gefärbte Masse zerrieben und mit Natriumcarbonat ausgezogen. Der Rückstand löst sich leicht in heisser Salzsäure, aus welcher beim Abkühlen das Hydrochlorat in weissen, glänzenden Tafeln krystallisirt. Dasselbe kann — wie schon erwähnt — durch Umkrystallisiren aus Wasser mit etwas Thierkohle leicht gereinigt werden. Die freie Base krystallisirt aus Benzol in schön ausgebildeten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 187°. Sie löst sich in kaltem Eisessig sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und heissem Benzol, in Wasser ist sie unlöslich.

I. 0,1371 Grm. Substanz gaben 0,4054 Grm. CO_2 und 0,0722 Grm. H_2O.
I. 0,1036 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 756 Mm. 11,6 Ccm. N.
II. 0,1304 Grm. Substanz gaben 0,3871 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O.
II. 0,1560 Grm. Substanz gaben bei 10° u. 750 Mm. 18,2 Ccm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
80,77 % C	80,67 % C	80,95 % C
5,77 „ H	5,85 „ H	5,84 „ H
13,46 „ N	13,20 „ N	13,76 „ N.

Der vorliegende Körper zeigt sich also in allen Eigenschaften als identisch mit dem Spaltungsprodukte von Diphenacetylphenylendiamin.

Das Benzylbenzimidazol bildet mit den bekanntesten anorganischen Säuren Salze, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit Krystallwasser in schön ausgebildeten Tafeln, verwittert aber an der Luft.

0,2717 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,1593 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
14,35 % Cl	14,35 % Cl.

Das schwefelsaure Salz der Phenäthenylverbindung krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln ebenfalls mit Krystallwasser, die gleichfalls beim Liegen an der Luft verwittern.

0,1700 Grm. des wasserfreien Salzes gaben bei 15° u. 748 Mm. 23,0 Ccm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
15,49 % N	15,57 % N.

Mit Schwefelsäure, Oxalsäure, Jodwasserstoffsäure ergeben sich ebenfalls gut krystallisirende Salze.

Mit Platinchlorid bildet das Benzylbenzimidazol eine Doppelverbindung, die in heissem Wasser löslich ist. Beim Abkühlen krystallisirt sie in gelbgefärbten, kleinen Prismen.

0,2562 Grm. Substanz gaben 0,0595 Grm. Pt.

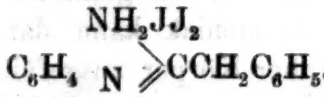
Berechnet für $(C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle CCH_2C_6H_5HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
23,54 % Pt	23,23 % Pt.

In Eisessiglösung tritt die Base mit Pikrinsäure zu einem Additionsprodukt zusammen, welches bei 214° schmilzt und aus Eisessig in gelben Blättchen krystallisirt.

0,1852 Grm. Substanz gaben bei 18° u. 752 Mm. 26,9 Ccm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
16,02 % N	16,09 % N.

Trijod-μ-Benzylbenzimidazol.



Erhitzt man das o-Phenylen-phenacetamidin in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jod einige Stunden lang, so geht die Base in ein Trijodid über, welches aus Eisessig in tief dunkelroth gefärbten Prismen krystallisirt.

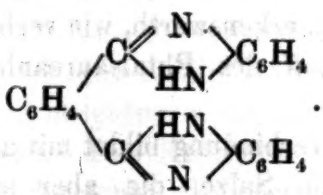
0,1855 Grm. Substanz gaben 0,2220 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2J_3$:	Gefunden:
64,53 % J	64,45 % J.

Durch längeres Erhitzen mit Wasser verwandelt sich dieses Trijodid unter Jodabspaltung in das jodwasserstoffsaure Salz des Benzylbenzimidazols, es verhält sich also ganz analog dem Trijodid des Benzenylphenylenamidins.[1])

Ueberhaupt zeigt das vorliegende Benzylderivat des Benzimidazols eine grosse Aehnlichkeit mit dem Benzenylphenylenamidin. Es wird durch concentrirte Salpetersäure in ein Nitroderivat verwandelt. Gegen andere Reactionsmittel, zum Beispiel gegen Diazobenzolchlorid, gegen salpetrige Säure, gegen Phenylhydrazin, Phenylsenföl, Benzaldehyd, Chromsäure, salzsaures Anilin hat sich dasselbe als sehr beständig erwiesen.

Phenylendibenzimidazol.



Wird o-Phenylendiamin mit einem kleinen Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid geschmolzen und längere Zeit bei 180°

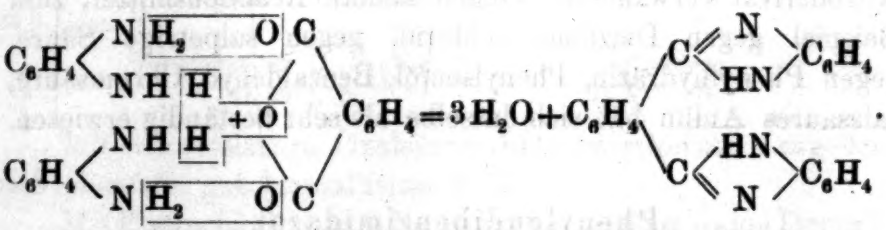
[1]) Ann. Chem. 210, 347.

erhitzt, so schwärzt sich das Reactionsgemisch ziemlich stark. Nach dem Erkalten wird die Schmelze wiederum verrieben und mit Natriumcarbonat ausgezogen, um den Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid zu entfernen. Der Rückstand wird in nicht zu concentrirter warmer Salzsäure gelöst, aus welcher er beim Abkühlen als Hydrochlorat in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt. Durch Ammoniak kann daraus die freie Base als ein weisser, amorpher Körper ausgefällt werden. Dieselbe ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt noch nicht bei 310°.

0,1131 Grm. Substanz ergaben 0,3219 Grm. CO_2 und 0,0481 Grm. H_2O.
0,1159 Grm. Substanz gaben bei 23° u. 756 Mm. 19 Ccm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_4$:	Gefunden:
77,42 % C	77,55 % C
4,52 „ H	4,72 „ H
18,07 „ N	18,34 „ N
	100,61 %.

Die Analysen beweisen, dass die neu gebildete Verbindung keinen Sauerstoff mehr enthält. Da ein Zusammentreten von 2 Mol. o-Phenylendiamin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid unter Austritt von 3 Mol. Wasser wohl denkbar ist, so kann die vorliegende Base wohl als μ-Phenylen-di-Benzimidazol angesprochen werden:



Es erscheint bemerkenswerth, wie verhältnissmässig leicht der Gesammtsauerstoff des Phtalsäureanhydrids sich an der Reaction betheiligt.

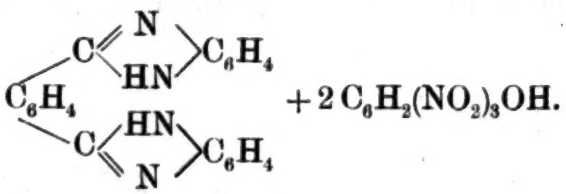
Diese Phtalenylverbindung bildet mit anorganischen Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon in verdünnter saurer Lösung dissociiren, offenbar unter Uebergang in das Monohydrochlorat, resp. theilweise in das freie Amidin. Im Einklang damit steht die Zusammensetzung der Platinchloriddoppelverbindung, welche nur 1 Mol. Platinchlorid enthält.

Dieselbe fällt beim Behandeln einer concentrirten Lösung des Hydrochlorats in Salzsäure mit Platinchlorid als ein gelbgefärbter mikrokrystallinischer Körper aus.

0,1359 Grm. Substanz gaben 0,0363 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4PtCl_6$:	Gefunden:
27,02 % Pt	26,71 % Pt.

Mit Pikrinsäure bildet sich in Eisessiglösung ein aus gelbgefärbten Nadeln bestehendes Additionsprodukt, welches bei 250° schmilzt und in folgender Weise zusammengesetzt ist:

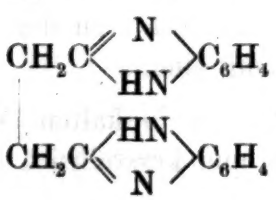


$$+ 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

0,0586 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 756 Mm. 9,4 Ccm. N.

Berechnet für $C_{32}H_{20}N_7O_{14}$:	Gefunden:
18,23 % N	18,05 % N.

Aethylen-di-benzimidazol.

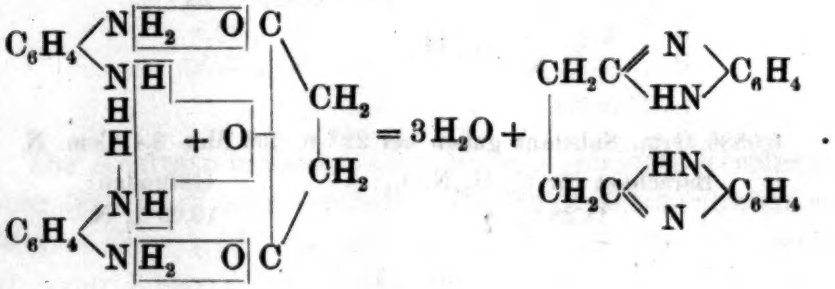


o-Phenylendiamin wurde zur Gewinnung desselben mit einem kleinen Ueberschuss von Bernsteinsäureanhydrid zusammengebracht und längere Zeit bei 180° erhitzt. Das Reactionsgemisch, welches sich ganz schwarz färbte, wurde nach dem Erkalten mit Natriumcarbonat ausgezogen, und der Rückstand aus heisser Salzsäure krystallisirt. Das Hydrochlorat setzte sich in Form schöner glänzender Blättchen ab. Aus der wässrigen Lösung desselben kann durch Zusatz von Ammoniak die freie Base ausgeschieden werden. Dieselbe ist weiss, amorph, hat einen sehr hohen, über 310° liegenden Schmelzpunkt uud löst sich nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1525 Grm. Substanz gaben 0,4086 Grm. CO_2 und 0,0735 Grm. H_2O.
0,1224 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 756 Mm. 23,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4$:	Gefunden:
73,28 % C	73,07 % C
5,34 „ H	5,35 „ H
21,37 „ N	21,59 „ N.
	100,01 %.

Man sieht, dass in dieser Verbindung, gleich wie in der aus Phtalsäureanhydrid gewonnenen, kein Sauerstoff mehr enthalten ist. Es sind also 2 Moleküle o-Phenylendiamin mit einem Molekül Bernsteinsäureanhydrid unter Austritt von Wasser zusammengetreten:



Diese Succinylverbindung bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, die im Gegensatz zu den Salzen des Phenylendibenzimidazols beständig sind.

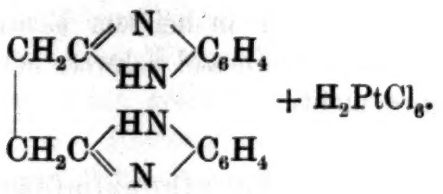
Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer und in heissem leicht löslich und krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen.

0,0789 Grm. Substanz gaben 0,0665 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4 2HCl$:	Gefunden:
20,96 % Cl	20,88 % Cl.

Aethylen-di-benzimidazol bildet mit Platinchlorid und Pikrinsäure Doppelverbindungen.

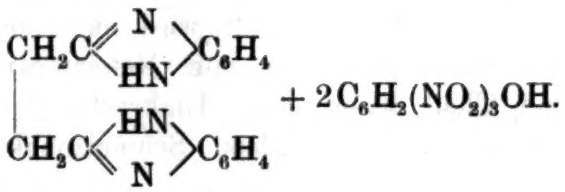
Die Platindoppelverbindung fällt beim Behandeln einer concentrirten Lösung des Succinyldiphenylenamidins in Salzsäure mit Platinchlorid als ein gelbgefärbter, mikrokrystallinischer Körper aus, von der Zusammensetzung:



0,1231 Grm. Substanz gaben 0,0353 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
28,95 % Pt	28,68 % Pt.

Mit Pikrinsäure bildet sich ein gelbgefärbtes, mikrokrystallinisches Additionsprodukt von der Zusammensetzung:

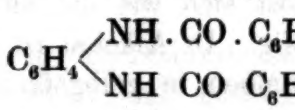


Es zersetzt sich erst bei einer Temperatur von über 270°.

0,0893 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 762 Mm. 15,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_{10}O_{14}$:	Gefunden:
19,44 % N	19,51 % N.

Di-m-nitrobenzoylphenylendiamin.



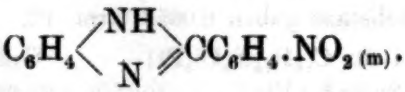
Lässt man auf eine concentrirte, etwas erwärmte wässrige Lösung von o-Phenylendiaminchlorhydrat m-Nitrobenzoylchlorid einwirken, so vollzieht sich alsbald die Umsetzung. Die von der mitgebildeten Nitrobenzoësäure befreite Reactionsmasse löst sich in warmem Eisessig und beim Abkühlen der Lösung fällt das Dibenzoylderivat in schönen weissen Nadeln aus. Schmelzpunkt 240°.

0,1846 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 746 Mm. 22,2 Ccm. N.
0,1100 Grm. Substanz gaben 0,2392 Grm. CO_2 und 0,0372 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_6$:	Gefunden:
59,11 % C	59,31 % C
3,45 „ H	3,75 „ H
13,79 „ N	13,86 „ N.

Dieser Körper löst sich in heissem Eisessig und Alkohol ziemlich leicht, in heissem Benzol schwer, in Wasser, Säuren, Alkalien überhaupt nicht.

μ-m-Nitrophenylbenzimidazol.



Di-m-nitrobenzoylphenylendiamin wird durch Erhitzen in einem Einschlussrohre mit concentrirter Salzsäure bei 150° in normaler Weise in m-Nitrobenzoësäure und in die Anhydrobase gespalten. Der Röhreninhalt wird nach dem Erkalten zur Trockene verdampft. Der von Natriumcarbonat nicht aufgenommene Theil kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 204°.

0,1176 Grm. Substanz gaben 0,2896 Grm. CO_2 und 0,0441 Grm. H_2O.
0,1145 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 744 Mm. 17,6 Ccm. N.

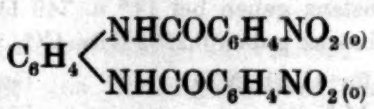
Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
65,27 % C	65,08 % C
3,77 „ H	4,16 „ H
17,57 „ N	17,58 „ N.

Dieses Nitrobenzimidazol hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften, so dass es sich in anorganischen Säuren kaum löst. Es löst sich wie die anderen Benzimidazole sehr leicht in Eisessig. In Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt aus demselben in gelbgefärbten Nadeln. In Benzol und in Wasser löst es sich nur sehr schwer. Mit Pikrinsäure bildet es in Eisessiglösung ein Additionsprodukt von gelbgefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 254°.

0,0977 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 746 Mm. 15,7 Ccm. N.

Berechnet für $C_{19}H_{12}O_9N_6$:	Gefunden:
17,95 % N	18,01 % N.

Di-o-nitrobenzoylphenylendiamin.



o-Phenylendiaminchlorhydrat wird in Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wird allmählich o-Nitrobenzoylchlorid hinzu-

gefügt. Die Lösung erwärmt sich von selbst und färbt sich roth. Durch Zusatz von Wasser wird das Di-o-nitrophenylendiamin in schwach braun gefärbten Flocken gefällt. Das Produkt krystallisirt aus Eisessig in schönen schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 265°.

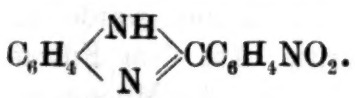
Es löst sich in der Wärme in Eisessig, Alkohol; in Benzol, Aether, Säuren, Alkalien ist es unlöslich.

0,1785 Grm. Substanz gaben 0,3898 Grm. CO_2 und 0,0611 Grm. H_2O.
0,1074 Grm. Substanz gaben bei 18° u. 752 Mm. 13,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_6$:	Gefunden:
59,11 % C	59,00 % C
3,45 „ H	3,80 „ H
13,79 „ N	14,12 „ N.

Diese Analysenresultate, sowie die Spaltung dieses Produktes beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck in eine freie Säure und in ein Benzimidazol beweisen, dass wir es mit einer Diacylverbindung normaler Zusammensetzung zu thun haben.

μ-o-Nitrophenylbenzimidazol.

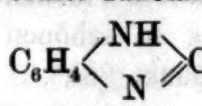


Die Zerlegung des Di-o-nitrobenzoylphenylendiamins wird in der üblichen Weise mit concentrirter Salzsäure bei 185° unter Druck erzielt. Der Rückstand, welcher nach der Entfernung der Salzsäure und der Nitrobenzoësäure blieb, wurde in Eisessig gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt und filtrirt. Aus dieser Lösung wurde durch Ammoniak ein gelber Körper gefällt, der aus verdünntem Alkohol in glänzenden, etwas braun gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 263° krystallisirte.

0,1676 Grm. Substanz gaben 0,4039 Grm. CO_2 und 0,0576 Grm. H_2O.
0,1140 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 750 Mm. 18 Ccm. N.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
65,27 % C	65,72 % C
3,77 „ H	3,81 „ H
17,67 „ N	17,76 „ N.

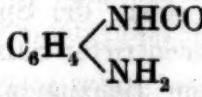
Die Bildungsweise dieses Körpers, wie die Analysenwerthe, beweisen, dass man es mit einer Anhydrobase zu thun hat, welcher folgende Formel zukommt:



Dieses Benzimidazol löst sich sehr leicht in Eisessig und in Alkohol, in heissem Benzol ist es schwer löslich, in Wasser und Aether ist es unlöslich.

Mit Pikrinsäure bildet das μ-o-Nitrophenylbenzimidazol in Eisessiglösung ein gelbgefärbtes Additionsprodukt in kleinen Nadeln, welches gegen 200° schmilzt.

Mono-p-nitrobenzoylphenylendiamin.



1 Molekül von o-Phenylendiaminchlorhydrat in concentrirter, wässriger Lösung wurde einige Zeit mit 1 Molekül von p-Nitrobenzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete compacte Masse wurde zerrieben und mit Natriumcarbonat ausgezogen, um die entstandene p-Nitrobenzoësäure zu entfernen. Der Rückstand wurde mit viel Wasser ausgekocht und abfiltrirt. Aus dem Filtrate krystallisirte nach dem Erkalten ein Körper — das Monoparanitrobenzoylphenylendiamin — in gelbgefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. Der in Wasser unlösliche Theil erwies sich als das Diacylderivat.

Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure geht das Mononitrobenzoylderivat unter Wasserabspaltung in das zugehörige Benzimidazol über (s. folg. S.).

0,1451 Grm. Substanz gaben 0,3230 Grm. CO_2 u. 0,0598 Grm. H_2O.
0,1112 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 762 Mm. 16,0 Ccm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
60,70 % C	60,71 % C
4,28 „ H	4,54 „ H
16,34 „ N	16,38 „ N.

Das Paranitrobenzoylphenylendiamin löst sich leicht in kaltem Eisessig, Alkohol, in heissem Benzol; in Wasser ist es schwer löslich.

Di-para-nitrobenzoylphenylendiamin.

$$C_6H_4\begin{cases}NHCOC_6H_4NO_{2\,(p)}\\ NHCOC_6H_4NO_{2\,(p)}\end{cases}.$$

Wird ein Molekül o-Phenylendiaminchlorhydrat mit zwei Molekülen von Paranitrobenzoylchlorid in wenig Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so vollzieht sich alsbald die Bildung des Diacylderivates. Dasselbe wird abgesaugt, zerrieben und mit Natriumcarbonat ausgezogen. Der in Natriumcarbonat ungelöst gebliebene Theil krystallisirte aus Eisessig in schönen, etwas gelb gefärbten Prismen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck spaltet er sich unter Uebergang in die Imidazolbase.

0,1759 Grm. Substanz gaben 0,3825 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O
0,1408 Grm. Substanz gaben bei 16° u. 754 Mm. 17,2 Ccm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_6$:	Gefunden:
59,11 % C	59,39 % C
3,45 „ H	3,54 „ H
13,79 „ N	14,11 „ N.

Der Körper löst sich in heissem Eisessig, Alkohol. In Wasser, Säuren, Alkalien, Benzol, Aether ist er unlöslich.

μ-p-Nitrophenylbenzimidazol.

$$C_6H_4\begin{cases}NH\\ N\end{cases}\!\!>CC_6H_4NO_{2\,(p)}.$$

Die essigsaure Lösung des mit Salzsäure erzielten Spaltungsproduktes wird mit Wasser mässig verdünnt, filtrirt und mit Ammoniak übersättigt, wobei ein gelber Körper ausfällt, der aus verdünntem Alkohol in gelbbraun gefärbten Prismen krystallisirt und bei 310° noch nicht schmilzt.

Er löst sich sehr leicht in kaltem Eisessig und in heissem Alkohol; in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln dagegen ist er fast unlöslich.

0,1491 Grm. Substanz gaben 0,3546 Grm. CO_2 und 0,0547 Grm. H_2O.
0,1114 Grm. Substanz gaben bei 25° u. 758 Mm. 17,5 Ccm. N.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
65,27 % C	64,86 % C
3,77 „ H	4,08 „ H
17,57 „ N	17,45 „ N.

Tabelle.

	Schmelzp.	Aussehen	Löslich in	mit $PtCl_4$	Pikrat
Dibenzoylphenylendiamin	gegen 300°	weisse Nadeln	Eisessig	—	—
μ-Phenylbenzimidazol . .	280°	weisse Tafeln	Eisessig, Alkohol	—	—
Diphenacetylphenylendiamin	168°	weisse Nadeln	„ „	—	—
μ-Benzylbenzimidazol . .	187°	„ „	„ „	gelbe Prismen	gelbe Blättchen 214°
μ-Benzylbenzimidazol-trijodid	—	dunkelrothe Prismen	„ „	gelb, mikrokryst.	gelbe Nadeln
Phenylendibenzimidazol . .	über 310°	weiss amorph	Eisessig	„ „	gelb, mikrokryst.
Aethylendibenzimidazol . .	„ „	„ „	„	—	—
Di-m-nitrobenzoylphenylendiamin	240°	weisse Nadeln	Eisessig, Alkohol	—	—
μ-m-Nitrophenylbenzimidazol	204°	gelbe Nadeln	„ „	—	gelbe Prismen
Di-o-nitrobenzoylphenylenamidin	265°	schwach gelbe Nadeln	„ „	—	—
μ-o-Nitrophenylbenzimidazol	263°	etwas braune Tafeln	„ „	—	gelbe Prismen
Mono-p-nitrobenzoylphenylendiamin	200°	gelbe Nadeln	„ „	—	—
Di-p-nitrobenzoylphenylendiamin	265°	schwachgelbe Prismen	„ „	—	—
μ-p-Nitrophenylbenzimidazol	über 310°	gelbbraune Prismen	„ „	—	gelbe Nadeln

Es liegt das μ-Paranitrophenylbenzimidazol vor, welches schon von Hinsberg und O. Funke durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf das o-Phenylendiamin dargestellt wurde.

Dieses Benzimidazol hat in Folge des Einflusses der Nitrogruppe einen nur noch sehr schwachen basischen Charakter und löst sich kaum noch in concentrirter Salzsäure.

Mit Pikrinsäure in Eisessiglösung bildet es dagegen ziemlich leicht ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt.

Es zersetzt sich gegen 250°.

0,1160 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 748° Mm. 18,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_{19}H_{12}N_6O_9$:	Gefunden:
17,95 % N	17,76 % N.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei einfachem Schmelzen von o-Phenylendiamin mit Benzoësäure, Phenylessigsäure, Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid sich die entsprechenden „Anhydrobasen" glatt und in guter Ausbeute bilden, welche sich sehr leicht in Form ihrer Hydrochlorate reinigen lassen. Obwohl sich dieses Verfahren bei Nitrosäuren als unbrauchbar erwiesen hat, da durch die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe bei der Temperatur von 150°—180°, die zur Reaction nothwendig ist, eine nahezu gänzliche Verkohlung des Reactionsgemisches eintritt, so ist doch zu erwarten, dass andere substituirte Säuren, wie die Chlor-, Brom-, Oxy- oder auch Amidosäuren sich zu dem Schmelzverfahren eignen werden, bei denen zudem zu beachten sein wird, ob nicht nur die Art des Substituenten, sondern auch die Stellung desselben innerhalb des Kerns eine begünstigende oder hemmende Wirkung auf die Umsetzung ausüben wird. Substituenten im Kerne des Diamins werden von gleicher Bedeutung für die Reaction sein, und es soll vorerst versucht werden, die Triamidobenzole in ihrem Verhalten zu untersuchen.

Dresden, Februar 1899.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXXIII. Zur Darstellung von Acidyl- und Nitrosoderivaten aromatisch-alkylirter Harnstoffe;

von

R. Walther und St. Wlodkowski.

Die bis vor Kurzem üblichen Methoden der Acidylirung bestanden darin, dass man Säurechloride oder Säureanhydride direct auf die zu acidylirenden Körper bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur einwirken liess. Eine sehr schöne Modification des Verfahrens ist bekanntlich von Schotten-Baumann in die chemische Praxis eingeführt worden, wobei man das Säurechlorid in Gegenwart von Alkalien zur Wirksamkeit bringt. Diese Methode ist namentlich bei hydroxylhaltigen Verbindungen mit den besten Resultaten verwendet worden. Dagegen versagt diese Art der Acidylirung naturgemäss bei solchen Verbindungen, die in Wasser nicht löslich und auch bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge nicht in Lösung zu bringen sind.

Vor wenigen Jahren wurde eine Methode publicirt, welche ohne Zweifel ganz besondere Vortheile in sich birgt.

Danach verwendet man Pyridin und Säurechloride. Dieses Verfahren ist unterdessen von verschiedenen Seiten mit gutem Resultat benutzt worden.[1])

Eine sehr schöne Uebersicht über die mit der Pyridinmethode erzielten Resultate giebt eine Arbeit von Einhorn und Hollandt[2]); danach hat Minunni[3]) zuerst die Additionsfähigkeit von Benzoylchlorid an Pyridin entdeckt. Nach ihm hat Deninger diese Beobachtung wiederholt und zu Acetylirungen

---

[1]) A. Deninger, Ber. 28, 1322.
[2]) Einhorn u. Holland, Ann. Chem. 301, 95.
[3]) Gaz. Ghim. 22, [2] 213.

fructificirt. Wie Einhorn erwähnt, benutzte er gleichzeitig ebenfalls Pyridin zu Benzoylirungen von Phenolen, die aber erst jetzt publicirt werden. Inzwischen hatten andere bedeutende Forscher Gebrauch von der Deninger'schen Beobachtung gemacht, so dass die Pyridinmethode in der kurzen Zeit eine hervorragende Bedeutung erlangt hat. Namentlich durch die Untersuchungen von Claisen[1]), der bei der Benzoylirung des Acetessigesters beobachtete, dass bei der Pyridinmethode Sauerstoff-Aether entstehen, nach Schotten-Baumann dagegen sich das Säureradical an Kohlenstoff bindet.[2])

Im Allgemeinen wurden von Claisen 1,3 Diketone, 1,3 Ketonsäureester acetylirt.[3])

W. Wislicenus benzoylirte die α- und β-Form des Oxymethylenphenylessigesters mit Pyridin, wobei das gleiche Produkt resultirte, welcher Befund von ihm als Beweis gegen die Stereoisomerie der Formylessigester angesehen wird. Erdmann und Huth[4]) liessen Diphenylharnstoffchlorid auf Rhodinol mittelst Pyridin wirken und erhielten schön krystallisirende Körper, die zum Reinigen des Rhodinols Verwendung fanden. Einhorn und Hollandt dehnten ihre Arbeiten über Acidylirungen, namentlich über mehrwerthige Phenole aus, wobei ihnen die interessante Beobachtung gelang, dass man in der Kälte mit Benzoylchlorid in pyridinhaltiger Eisessiglösung quantitativ Acetylverbindungen darstellen kann, indem sich vor der Acetylirung eine Umsetzung in Acetylchlorid und Benzoësäure vollzieht.[5]) Die Vorzüge dieses Pyridinverfahrens liegen in zwei principiell wichtigen Umständen.

Pyridin ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für fast alle organisch-chemischen Körper, und die Benzoylirung gelingt in dieser Lösung sowohl mit hydroxylhaltigen als mit Ammoniak-Derivaten. Ein weiterer Vortheil, den das Pyridin als Lösungsmittel zeigt, ist der, dass es in jedem Verhältniss mit Wasser

---

[1]) Ann. Chem. **291**, 106 u. 110.
[2]) Raabe, Ber. **30**, 1614.
[3]) Ann. Chem. **291**, 195. [4]) Dies. Journ. [2] **56**, 43.
[5]) Ann. Chem. **301**, 101.

mischbar ist, wodurch ein Ausfällen der Reactionsprodukte in einfachster Weise gegeben ist. Die Wirkung des Pyridins ist offenbar die, dass es das Säurechlorid unter Addition aufspaltet, welche Additionsprodukte, die man auch fest erhalten kann, sich mit den zu acydilirenden Körpern, welche bewegliche Wasserstoffatome enthalten, so umsetzt, dass das Wasserstoffatom dieser Körper mit dem Benzoyl oder Acetyl seinen Platz austauscht, so, dass ein wahres Salz des Pyridins entsteht und anderseits ein Acidylderivat.

Es verhält sich somit das Säurechlorid dem Pyridin gegenüber gleichsam als eine Säure.

Die Methode der Pyridinacylirung wurde bei nachfolgenden Versuchen der Acetylirung und Benzoylirung von Harnstoffen erprobt, wobei man von der Hoffnung ausging, leichtere Umsetzungen zu erzielen, als man es bei den bisher gebräuchlichen Verfahren der directen Einwirkung von Säurechlorid resp. Anhydrid auf Harnstoffe erzielt hat. Bei diesen Versuchen war auch der Gesichtspunkt leitend, ob substituirende Gruppen der verschiedenen Harnstoffe, speciell der aromatischen substituirten Harnstoffe, der Einwirkung der Säure Widerstand entgegensetzen oder Erleichterung des Eintritts herbeiführen würden.

In Verfolg dieses letzten Gesichtspunktes wurde dann auch die Herstellung von Nitrosoderivaten der aromatischen Harnstoffe durchgeführt. Diese Aufgabe schien um so lohnender, da Nitrosoderivate dieser Verbindungen bis jetzt in der Litteratur nicht verzeichnet sind, die Erkenntniss des allgemeinen chemischen Verhaltens aber doch immerhin wünschenswerth erschien. Bei diesen Reactionen trat nun der Einfluss von Substituenten deutlich hervor.

Die Synthese von Harnstoffen wurde dabei wesentlich vereinfacht, indem die Umsetzung mit cyansaurem Kali und den Aminen nicht wie bisher in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durchgeführt, sondern mit Eisessig vorgenommen wurde. Die Zersetzung der Cyansäure ist hierbei nicht so energisch als bei Gegenwart der anorganischen Säuren, so dass theilweise in erwärmter Lösung operirt werden konnte, was sich bei den Naphtylverbindungen als nothwendig erwies.

Harnstoff und Benzoylchlorid.

Beim Versuch der Darstellung von Benzoylharnstoff[1]) wurde zuerst das Princip der Schotten-Baumann'schen Reaction zu Hülfe genommen, indem man das Säurechlorid in Gegenwart von Alkalien zur Wirksamkeit brachte.

Beim Versetzen der mit Natronlauge alkalisch gemachten wässrigen Harnstofflösung mit Benzoylchlorid schied sich nach und nach ein weisser Körper in festen Massen aus. Die Mutterlauge enthielt benzoësaures Natrium. Der feste ausgeschiedene Theil bestand nur aus Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid, deren Trennung mit Na_2CO_3 in der Kälte leicht durchgeführt werden konnte. Es hatte sich somit kein benzoylirter Harnstoff gebildet.

Auch der Versuch, Harnstoff in wässriger Lösung in Abwesenheit von Alkali zu benzoyliren, verlief resultatlos.

Es ist hierbei bemerkenswerth, wie äusserst rasch das Benzoylchlorid durch die Harnstofflösung aufgespalten wird, während bekanntlich reines Wasser die Zersetzung des genannten Säurechlorids nur langsam herbeiführt. Auch Natriumbicarbonat, als Alkali bei der Benzoylirung benutzt, erwies sich als nicht zum Ziele führend, da hierbei ebenfalls Zersetzung des Säurechlorids von statten ging, ohne dass bemerkbare Mengen des Benzoylharnstoffs auftraten.

Dagegen verliefen die Ansätze in befriedigender Weise, als Pyridin zur Vermittlung der Reaction herangezogen wurde.

Zu diesem Zwecke wurden 20 Grm. fein pulverisirter Harnstoff mit circa 60 Grm. Pyridin über dem Wasserbade erwärmt, zwecks Lösung des Harnstoffs, was aber nicht ganz gelang. Als die Hälfte des Harnstoffs in Lösung gegangen war, wurden 23,2 Grm. Benzoylchlorid langsam zugegeben, wobei sehr starke Erwärmung und bald darauf volle Lösung des Harnstoffs eintrat. Die Flüssigkeit wurde nun eine halbe Stunde lang weiter erwärmt und dann in einen halben Liter Wasser gegossen, wobei sich in reichlicher Menge ein weisser Niederschlag bildete (30 Grm. an Rohprodukt). Dieses Rohprodukt wurde nun zuerst aus Wasser umkrystallisirt, woraus es in

[1]) Ann. Chem. 92, 404 (Zinin).

weissen Nadeln krystallisirte, die aber trotz wiederholter Krystallisation nur einen ungenauen Schmelzpunkt zeigten (183° bis 186°).

Als Eisessig als Lösungsmittel verwendet wurde, zeigten die so erhaltenen Krystalle einen Schmelzp. von 202°—204°, welcher Umstand Benzoylharnstoff erwarten liess.

Die erste Stickstoffbestimmung des so gereinigten Rohproduktes ergab einen Gehalt von 18,9 % N, was auf Benzoylharnstoff hindeuten konnte, der einen Gehalt von 17 % N aufweist. Bei wiederholter Reinigung aus kochendem Eisessig stieg zwar der Schmelzpunkt auf den constanten Werth von 215°—216°, jedoch nahm der Stickstoffgehalt immer grösseren Procentgehalt an. Gleichbleibende Werthe wurden erst erzielt, als die Substanz eine Stunde lang in siedendem Eisessig gelöst erhalten wurde.

Die erhaltenen Werthe ergaben die Zusammensetzung eines benzoylirten Biurets.

0,0962 Grm. Substanz ergaben 12° und 767 Mm. Druck 16,3 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
20,3 % N	20,2 % N.

0,2203 Grm. Subst. ergaben bei 0,4224 Grm. CO_2 u. 0,0913 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
52,29 % C	52,17 % C
4,6 „ H	4,3 „ H.

Nach dem beschriebenen Verhalten des Rohprodukts beim Umkrystallisiren ist ohne Zweifel die Annahme berechtigt, dass sich das Benzoylbiuret erst durch das Kochen mit Eisessig aus Benzoylharnstoff unter Entziehung von NH_3 gebildet hat, doch ist dieser Rückschluss natürlich hypothetischer Natur. Vor kurzer Zeit ist ein Benzoyl- und Acetylbiuret von Ostrogovich aus Biuret und Benzoylchlorid dargestellt worden.[1]) Das obige Benzoylbiuret wurde auf die bekannte Biuretreaction geprüft, ergab aber in alkalischer Lösung mit wenig Kupfersulfat keine violett-rothe Färbung, was nach den neuen Forschungen von Hugo Schiff nicht auffallend sein kann.[2])

[1]) Ann. Chem. 291, 379.
[2]) Ann. Chem. 299, 255.

Guanidin und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt in diesem Falle, wie zu erwarten, auf Guanidin ein, doch resultirt unter Abspaltung von NH_3 ein Dibenzoylharnstoff im Sinne der Gleichung:

$$C(=NH)(NH_2)_2 + 2C_6H_5COCl + 2NaOH = CO(NH.COC_6H_5)_2 + 2NaCl + NH_3 + 1\ aq.$$

20 Grm. Guanidincarbonat wurden mit 30 Grm. Benzoylchlorid und 12 Grm. NaOH (ein Ueberschuss an Alkali zeigte sich als nothwendig) längere Zeit geschüttelt, bis der Geruch nach C_6H_5COCl verschwunden war. Aus der Anfangs klaren Lösung setzte sich nach und nach ein weisser Körper ab, der aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, in weissen kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 210° krystallisirt. Dieser Körper erwies sich als Dibenzoylharnstoff.

0,1556 Grm. Subst. ergaben bei 17° und 763 Mm. Druck 14 Ccm. N.
0,2218 Grm. Subst. ergaben 0,5492 Grm. CO_2 und 0,0828 Grm. H_2O

Erhalten:	Berechnet:
67,53 % C	67,16 % C
4,15 „ H	4,10 „ H
10,48 „ N	10,44 „ N.

Um die Abspaltung des Ammoniaks bei der Einwirkung des Säurechlorids auf Guanidin hintanzuhalten, wurde die Reaction bei Eiskühlung des Gemisches unter kräftiger Durcharbeitung mittelst Rührwerks vorgenommen. Doch war das Resultat negativer Natur, indem auch hierbei entweder Dibenzoylharnstoff resultirte oder überhaupt nur Benzoësäure.

Benzoylphenylharnstoff $C_6H_5N.(COC_6H_5)CONH_2$.

10 Grm. Phenylharnstoff wurden in Pyridin unter gelindem Erwärmen gelöst, worauf etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben wurde. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird gelb bis hellbraun, und es tritt eine Erwärmung des Reactionsgemisches ein, weshalb eine Kühlung von aussen räthlich ist, doch ist es nach Zugabe der ganzen Menge des Säurechlorids vortheilhaft, die Flüssigkeit gelinde

auf dem Wasserbade zu erwärmen, da man dann eine reichere Ausbeute an Benzoylderivat erhält. Die Flüssigkeit wird nun unter Kühlung mit Wasser versetzt, wobei nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag des Benzoylderivats ausfällt, während im Wasser das bei der Reaction gebildete salzsaure Pyridin in Lösung bleibt.

In heissem absolutem Alkohol gelöst, fällt es beim Abkühlen des Lösungsmittels in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus. Die Ausbeute ist gut. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 203°—204°. Es zeigt diese Methode der Benzoylirung des Phenylharnstoffs einen Vorzug gegenüber der von Beckmann[1]) und Koester vorgeschlagenen, bei welcher man den Harnstoff mit Benzoylchlorid ca. 4 Stunden lang auf 130° erhitzen soll.

0,1873 Grm. Subst. ergaben bei 12° und 756 Mm. Druck 18,8 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
11,85 %	11,66 % N.

Es sei hier gleich erwähnt, dass das obige Benzoylirungsverfahren bei fast allen nachstehend beschriebenen Acidylirungsversuchen mit bestem Erfolge angewendet wurde.

Acetylphenylharnstoff.

15 Grm. Phenylharnstoff werden in Pyridin gelöst, die Lösung ist darauf bis auf 0° abzukühlen und aus einem Tropftrichter etwas mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid zuzugeben. Versuche, bei gewöhnlicher Temperatur das Acetylderivat zu erhalten, scheiterten, da durch zu rasche Erwärmung des Reactionsgemisches Zersetzung eintrat, anderen Falls ist es auch nicht rathsam, unter 0° zu operiren, da man dann sehr leicht unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhält. Nach vollzogener Mischung der Componenten ist der Ansatz tüchtig durchzuschütteln und kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die Fällung des Acetylderivats geschieht mit Wasser. Das Acetylderivat wird aus kochendem, absolutem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 183°—184° erhalten. Die Ausbeute ist nahe 50 %.

[1]) Ann. Chem. 274, 28.

Die N-Bestimmung des Phenylacetylharnstoffs ergab folgendes Resultat:

0,1893 Grm. Subst. ergaben bei 12° u. 739 Mm. Druck 25,7 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
15,66 % N	15,73 % N.

Mehrfache Versuche ergaben, dass es nicht gelingt, Dibenzoyl- oder Diacetylphenylharnstoff mit Pyridin und Säurechlorid zu erzeugen.

Orthotolylharnstoff.

Essigsaures Ortho-Toluidin, mit cyansaurem Kali behandelt, geht glatt in Ortho-Tolylharnstoff und essigsaures Kalium über.[1]) Diese Darstellungsmethode der alkylirten Harnstoffe hat den Vorzug vor den bisher gebräuchlichen, welche auf der Einwirkung der salzsauren resp. schwefelsauren Basen auf cyansaures Kali beruhen, dass durch die Abwesenheit der anorganischen Säuren keine allzu rapide Zersetzung des cyansauren Kalis zu befürchten ist, dass es ferner überflüssig ist, die Essigsäure in quantitativem Verhältniss zu nehmen. Die Reinheit der erhaltenen Produkte war zudem eine ganz vorzügliche, so dass die erhaltenen Rohprodukte häufig einen höheren Schmelzpunkt zeigten, als solche in der Litteratur für die reinen Substanzen verzeichnet sind.

21,4 Grm. frisch destillirtes o-Toluidin werden mit ca. 20 Grm. Eisessig in essigsaures o-Toluidin übergeführt, worauf nach Zugabe von 400 Grm. Wasser die Mischung mit einer Lösung von 16,2 Grm. cyansaurem Kali in 40 Grm. Wasser stattfand. Es scheidet sich sogleich in reichlicher Menge der o-Tolylharnstoff als weisser, voluminöser Niederschlag aus. Aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt, stellen die erhaltenen Krystalle glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzp. 190°—191° dar. Der o-Tolylharnstoff ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

---

[1]) Cosack, Ber. 13, 1089: o-Tolylharnstoff aus o-Toluidinchlorhydrat und cyansaurem Kali; Schmelzpunkt des so erhaltenen Harnstoffs 185°.

Benzoylorthotolylharnstoff.

o-Tolylharnstoff wurde in Pyridin gelöst (die Lösung geht erst von statten, wenn man einige Zeit das Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt). Die Lösung wurde dann abgekühlt und mit mehr als der berechneten Mengen Benzoylchlorid versetzt. Das benzoylirte Produkt wurde wiederum auf dem Wasserbade erwärmt und dann bei äusserer Kühlung des Kölbchens das Benzoylderivat mit Wasser gefällt. Das so erhaltene Acidylderivat wurde mit absolutem Alkohol aufgekocht, woraus es beim Abkühlen in weissen, kleinen Nädelchen krystallisirt, die den Schmelzp. 210° aufweisen.[1])

0,2001 Grm. Subst. ergaben bei 15° und 750 Mm. Druck 19,2 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
11,09 % N	11,02 % N.

Acetylorthotolylharnstoff.

o-Tolylharnstoff wurde in Pyridin gelöst, die Lösung mit Eis auf 0° abgekühlt und dann mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid tropfenweise zugegeben. Darauf wurde die Lösung gelinde erwärmt, dann auf unter 0° abgekühlt und erst dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Nur unter diesen Bedingungen vollzieht sich hier die Acetylirung; ist die acetylirte Lösung nicht genügend gekühlt, so fällt statt des Acetylderivats ein schmieriges Oel aus. Das mit Wasser ausgefällte Acetylderivat wird mit absolutem Alkohol aufgekocht und krystallisirt beim Abkühlen des Lösungsmittels in feinen, weissen Nädelchen, die den Schmelzp. 168°—169° haben, aus.

Die Analysen des acydilirten Körpers ergaben folgende Resultate:

0,2072 Grm. Subst. ergaben bei 12° und 748 Mm. Druck 25,8 Ccm. N.
0,2222 Grm. Subst. ergaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,1256 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
62,88 % C	62,50 % C
6,28 „ H	6,25 „ H
14,54 „ N	14,58 „ N.

[1]) Gattermann u. Cantzler, Ber. 25, 1089 stellten den Benzoyl-o-Tolylharnstoff aus o-Tolylcyanat und Benzamid dar, indem sie diese Substanzen auf 125° erwärmten. Der von ihnen dargestellte Harnstoff hat den Schmelzp. von 210°.

Metatolylharnstoff.

Die Darstellung dieses Harnstoffs vollzog sich analog der Darstellung des Orthoderivates.

Zu der Lösung von 10 Grm. Metatoluidin in 10 Grm. Eisessig und 300 Grm. Wasser wird diejenige von 8 Grm. cyansaurem Kali in 20 Grm. Wasser zugefügt, worauf sich alsbald der Metatolylharnstoff ausscheidet, der aus kochendem Wasser als weisse, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt[1]) 142°—143° ausfällt.

Paratolylharnstoff.

Analog dem Ortho- und Metatolylharnstoff vollzog sich die Darstellung des Paratolylharnstoffs.

10,7 Grm. fein pulverisirtes Paratoluidin wurden mit 10 Grm. Eisessig in essigsaures p-Toluidin übergeführt, welches dann in 200 Grm. Wasser gelöst wurde. Hierzu wurde nun eine Lösung von 8,1 Grm. cyansaurem Kali in 20 Grm. Wasser zugegeben. Es scheidet sich sofort in reichlicher Menge der p-Tolylharnstoff als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der aus kochendem Wasser in Form weisser Nädelchen vom Schmelzp. 181°—182° erhalten wird.

Acetylparatolylharnstoff.

Paratolylharnstoff wurde in möglichst wenig Pyridin gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und tropfenweise mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid zugegeben. Die acetylirte Lösung wurde tüchtig geschüttelt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und darauf bei äusserer Kühlung des Kölbchens das Acetylderivat mit Wasser gefällt, abfiltrirt und aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt in Form von feinen, weissen Nädelchem vom Smp. 199°—200°.

0,2022 Grm. Subst. ergaben bei 15° u. 755 Mm. Druck 23,12 Ccm. N.

0,2397 Grm. angewandte Substanz ergaben 0,5483 Grm. CO_2 und 0,1341 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
62,38 % C	62,50 % C
6,21 „ H	6,25 „ H
14,58 „ N	14,58 „ N.

[1]) Cosack, Ber. 12, 1450; 14, 1090.

Metaxylylharnstoff.

24,2 Grm. Metaxylidin werden mit 24 Grm. Eisessig in essigsaures Metaxylidin übergeführt und darauf in 400 Grm. Wasser gelöst. Hierzu wird eine Lösung von 16,2 Grm. cyansaurem Kali in 40 Grm. Wasser zugegeben, wobei sich sogleich in reichlicher Menge der betreffende Metaxylylharnstoff bildet. Das so erhaltene Rohprodukt wird am besten aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus es in weissen seideglänzenden Täfelchen vom Schmelzp. 206°—207° ausschiesst.[1])

0,1896 Grm. Subst. ergaben bei 15° und 750 Mm. Druck 27,8 Ccm. N.
0,2130 Grm. angewandte Substanz ergaben 0,5168 Grm. CO_2 und 0,1421 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
66,17 % C	65,85 % C.
7,14 „ H	7,13 „ H
16,94 „ N	17,07 „ N.

Benzoylmetaxylylharnstoff.

Metaxylylharnstoff lässt sich in Pyridinlösung in der schon mehrfach beschriebenen Weise leicht benzoyliren. Man erwärmt den Ansatz noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und giesst dann in Wasser. Der Niederschlag wird aus heissem absolutem Alkohol als weisser Körper in langen, dünnen, verfilzten Nädelchen erhalten, die sich seideartig anfühlen und den Schmelp. 220°—221° zeigen.

0,1962 Grm. Subst. ergaben bei 19° und 751 Mm. Druck 18,4 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
10,64 % N	10,44 % N.

Acetylmetaxylylharnstoff.

In derselben Weise wie der Benzoylxylylharnstoff lässt sich auch das Acetylderivat mittelst Pyridin und Acetylchlorid erzeugen, nur ist Sorge zu tragen, dass bei der Einwirkung des Säurechlorids die Reaction nicht zu stürmisch wird, weshalb es thunlich ist, den Ansatz stets stark zu kühlen, bis

---

[1]) Genz, Ber. 3, 226, erhielt m-Xylylharnstoff aus schwefelsaurem Xylidin mit einer Lösung von cyansaurem Kali vom Schmelzp. 186°.

alles Acetylchlorid verbraucht ist. Hierauf erfolgt dann noch eine halbstündige Erwärmung auf dem Wasserbade. Nach wieder erfolgter Abkühlung wird in viel Wasser gegossen. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper in weissen, kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 201°—202°.

0,2065 Grm. Subst. ergaben bei 18° und 749 Mm. Druck 24,6 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
13,56 % N	13,59 % N.

β-Naphtylharnstoff.

Es war anzunehmen, dass der β-Naphtylharnstoff analog wie die vorigen Harnstoffe darzustellen sei.

Doch war hierbei der Umstand zu beachten, dass man zur Darstellung dieses Harnstoffs das gebildete essigsaure β-Naphtylamin in Wasser nicht lösen kann, da dasselbe mit Wasser dissociirt. β-Naphtylamin wurde deshalb in Eisessig gelöst und die berechnete Menge cyansaures Kali in Substanz, in Form eines feinen Pulvers, in diese Lösung eingetragen. Es ist nun nöthig, auf dem Wasserbade so lange zu erwärmen, bis unter dauerndem Umrühren alles cyansaure Kali verschwunden ist, worauf das Reactionsgemisch in 1 Lit. Wasser gegossen wird, wobei sich der β-Naphtylharnstoff in reichlicher Menge ausscheidet. Aus heissem absolutem Alkohol erhält man den Harnstoff in weissen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 213°—214°.[1]) Doch ist beachtenswerth, dass, wenn man die Temperatur im Paraffinbade steigen lässt, nach kurzer Zeit die Schmelze bei einer Temperatur von 215°—220° wieder erstarrt, worauf das erstarrte Produkt bei über 300° von Neuem unter Zersetzung schmilzt.

0,2600 Grm. Subst. ergaben bei 17° und 754 Mm. Druck 33,9 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
15,01 % N	15,053 % N.

---

[1]) Cosiner, Ber. 14, 62. Aus salzsaurem β-Naphtylamin durch Erhitzen auf 150° während einiger Stunden; es lässt sich dann β-Naphtylharnstoff mit absolutem Alkohol ausziehen. Erweicht bei 200°. Schmilzt bei 287°.

Die Versuche, β-Naphtylharnstoff in Pyridin zu benzoyliren, blieben erfolglos, die Acetylirungsversuche ergaben dasselbe Resultat.

α-Naphtylharnstoff.

α-Naphtylharnstoff kann analog dem β-Naphtylharnstoff dargestellt werden.

Das durch Wasserausfällung erhaltene Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und in feinen, weissen Nädelchen erhalten, die den Schmelzp. 213°—214° zeigen.[1]) Setzt man das Erhitzen fort, so erstarrt die Schmelze im Schmelzpunktröhrchen bei 215°—220° wieder und das erstarrte Produkt schmilzt dann unter Zersetzung bei 295°—296°.

Die Substanz vom Schmelzp. 213°—214° erwies sich als α-Naphtylharnstoff.

0,1830 Grm. ergaben bei 19° und 754 Mm. Druck 24 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
14,95 % N	15,05 % N.

Der Benzoylirungsversuch von α-Naphtylharnstoff ergab unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial zurück.

β- und α-Dinaphtylharnstoff.

Cosiner erwähnt, dass der β-Naphtylharnstoff bei 200° erweicht und bei 287° schmilzt.[2]) Cosiner beobachtete also das Verhalten der Naphtylharnstoffe beim Schmelzen nicht exact, möglicher Weise erhielt er ein deutliches Wiedererstarren der schmelzenden Masse deshalb nicht, weil er keine ganz reinen Produkte unter den Händen hatte. Nach vorliegenden

---

[1]) Schiff, Ann. Chem. **101**, 90, erhielt α-Naphtylharnstoff durch Sättigen einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas.

Pagliari, Ber. **12**, 385. Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem Naphtylamin auf 150°—160° entsteht neben Dinaphtylharnstoff noch Mononaphtylharnstoff.

Schiff erhielt durch Vermischen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumcyanat nur gewöhnlichen Harnstoff.

[2]) Ber. **14**, 62.

Beobachtungen ist das Wiedererstarren mit dem Uebergang der Harnstoffe in neue Körper verbunden. Es bilden sich hierbei Dinaphtylharnstoffe unter Abgabe von etwas Ammoniak aus primär gebildetem gewöhnlichem Harnstoff. Im feinen Schmelzpunktröhrchen tritt bei 214° ein glattes Schmelzen ein, ein Entweichen von NH_3 aus dem Carbamid ist trotz der hohen Temperatur nur in geringem Grade zu beobachten.

Um grössere Mengen in Dinaphtylharnstoffe überzuführen, muss man die fein pulverisirten Naphtylharnstoffe in enge Röhrchen fest einstampfen und dieselben dann plötzlich in das auf 220° vorgewärmte Oelbad einsenken. Bei etwas grösseren Mengen tritt keine Schmelzung durch die ganze Masse ein, die Carbamid- und Ammoniakabspaltung findet aus den festen Krystallen statt, ohne dass diese ihre Structur merklich verändern, obgleich sie in reicher Ausbeute in Dinaphtylharnstoffe übergehen. Dieser Process vollzieht sich in der Weise, dass 2 Moleküle Mononaphtylharnstoff beim Erhitzen auf 220° in 1 Molekül Dinaphtylharnstoff und Harnstoff übergehen.

$$2\ CO\begin{matrix}NH.C_{10}H_7\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NHC_{10}H_7\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Der als Schmelze erhaltene β-Dinaphtylharnstoff wurde pulverisirt und mit absolutem Alkohol 2—3 Mal ausgekocht. Das nun so gereinigte Produkt war weiss, amorph, in allen Lösungsmitteln unlöslich, und hat einen Schmelzpunkt, der über 300° liegt (unter Zersetzung).[1] Die Analysen ergaben auf Dinaphtylharnstoff stimmende Werthe.

---

[1]) Pagliani, Ber. 12, 885, erhielt Dinaphtylharnstoff durch Erhitzen von Harnstoff und Naphtylamin auf 120°, die Masse giebt an siedenden Alkohol Dinaphtylharnstoff ab in sehr kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 270° (unter Zersetzung).

Huhn, Ber. 19, 2406, erhielt Dinaphtylharnstoff durch Einwirkung von HgO auf in gewöhnlichem Weingeist suspendirtem β-Dinaphtylschwefelharnstoff.

0,1661 Grm. ergaben bei 22° u. 755 Mm. Druck 13,6 Ccm. N.
0,2260 Grm. ergaben 0,6667 Grm. CO_2 u. 0,1043 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
80,45 % C	80,76 % C
5,12 „ H	5,12 „ H
9,21 „ N	8,97 „ N.

Der in derselben Weise gewonnene α-Dinaphtylharnstoff zeigt den Schmelzp. 295°—296°.

0,1864 Grm. ergaben bei 21° u. 755 Mm. Druck 14,8 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
8,97 % N	8,97 % N.

Metanitrophenylharnstoff.

Bei der Ueberführung der erwähnten Homologen des Anilins und der beiden Naphtylamine in Harnstoffe konnte kein Einfluss der Methylradicale und der verschiedenen Stellung derselben zur Amingruppe beobachtet werden. Ein grösserer Einfluss war a priori den Nitrogruppen zuzuschreiben. Zum Studium dieser wurde die Darstellung der Harnstoffe aus Nitroanilinen mit Hülfe des cyansauren Kalis versucht. Von den Nitrophenylharnstoffen ist in der Litteratur nur der Metanitrophenylharnstoff angegeben, der von Hofmann aus Metanitroanilin durch Einwirkung von Chlorcyan gewonnen wurde.[1]) Es stellte sich heraus, dass glatt nur Metanitroanilin in den Harnstoff überzuführen ist.

Paranitroanilin ergab nur unbestimmte Resultate, obgleich ein tieferer Grund dieses Verhaltens der para-ständigen Nitrogruppe zur Amidgruppe nicht erkennbar ist. Möglicherweise liegt aber doch eine Umsetzung nach mehreren Richtungen hin vor, welche verschiedene Produkte jedoch wegen ihres gleichen Lösungsvermögen nicht getrennt werden konnten. Auf o-Nitroanilin wirkt cyansaures Kali überhaupt nicht ein. Es steht diese Beobachtung in Einklang mit mehreren anderen, die über die Wirkungsweise von o-Nitroanilin gemacht worden sind.

Metanitroanilin wird in Eisessig gelöst und mit mehr als der berechneten Menge fein pulverisirten cyansauren Kalis ver-

[1]) Ann. Chem. 67, 156 u. 70, 137.

setzt. Zwecks Lösung des letzteren wird das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirt die Lösung und versetzt das Filtrat mit Wasser im Ueberschuss, es fällt dann in reichlicher Ausbeute ein eigelber Niederschlag von Metanitrophenylharnstoff aus, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt, beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln krystallisirt, die aber trotz mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren einen ziemlich unglatten Schmelzpunkt von 187°—194° zeigen.

Die Analysen ergaben jedoch auf Metanitrophenylharnstoff stimmende Resultate.

0,2626 Grm. ergaben bei 21° u. 754 Mm. Druck 53,2 Ccm. N.
0,2490 Grm. ergaben 0,4249 Grm. CO_2 u. 0,0870 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
46,58 % C	46,40 % C
3,88 „ H	3,86 „ H
22,87 „ N	23,2 „ N.

Aromatische Nitrosoharnstoffe.

Wie schon erwähnt, haben die substituirenden Gruppen der verschiedenen aromatischen Harnstoffe bei den Acidylirungsversuchen keinen wesentlichen Einfluss constatiren lassen. Es wurde deshalb das Verhalten der aromatischen Harnstoffe gegen salpetrige Säure beobachtet, und es konnte nun hierbei allerdings ein deutlicher Einfluss der verschiedenen Substituenten festgestellt werden. Es war die Durchführung dieser Versuche um so lohnender, als die erhofften Nitrosoderivate noch nicht dargestellt waren. Aus dem nun vorliegenden Versuchsmaterial kann geschlossen werden, dass diejenigen aromatischen Harnstoffe, deren Imidgruppen in der Orthostellung zum Substituenten stehen, sich nicht nitrosiren lassen.

Es konnte dieses Verhalten beim o-Tolylharnstoff, m-Xylylharnstoff und α-Naphtylharnstoff gleichmässig constatirt werden.

Die Nitrosirungsversuche mit diesen drei Verbindungen wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt; so wurde z. B. statt des $NaNO_2$ und Essigsäure das stärker wirkende salpetrigsaure Gas zu Hülfe genommen und längere Zeit auf

die zu nitrosirenden Harnstoffe einwirken gelassen, trotzdem resultirte in allen 3 Fällen stets unverändertes Ausgangsmaterial.

Dagegen liessen sich leicht nitrosiren: Phenylharnstoff und gleichfalls Para- und Metatolylharnstoff und β-Naphtylharnstoff, bei welchen Harnstoffen die Imidgruppen zu den Methylgruppen, resp. zum Benzolkern, in Meta- oder Parastellung stehen.

Nitrosophenylharnstoff, $C_6H_5N.(NO).CONH_2$.

Phenylharnstoff wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst. Man fügt dann die dreifache Menge $NaNO_2$ in Substanz hinzu und falls Erwärmung des Reactionsgemisches eintreten sollte, kühlt man sofort mit Wasser. Nachdem das Natriumnitrit verbraucht ist, filtrire man die Flüssigkeit und versetze dieselbe mit der 3—4fachen Menge Wasser unter tüchtigem Umrühren; es fällt dann nach und nach ein schön ausgebildeter krystallinischer Körper in gelben Nädelchen aus. Das so erhaltene Nitrosoderivat wird von der Mutterlauge möglichst befreit, im Vacuum getrocknet und der Krystallisation wegen in Aether gelöst und mit Petroläther wiederum ausgefällt. Die Fällung mit Petroläther geschieht am besten, indem man die ätherische Lösung in Eis vorher abkühlt, man erhält dadurch die grösstmögliche Ausbeute an Nitrosoderivat. Der Nitrosophenylharnstoff stellt hellgelbe Nädelchen dar, die schon bei 95° unter lebhafter Zersetzung schmelzen unter Hinterlassung einer braunrothen Masse, die nach Phenol riecht. Das Präparat kann unzersetzt nicht aufbewahrt werden, da sogar im Vacuum nach 24 Stunden schon eine geringe Zersetzung wahrzunehmen war.

Der Nitrosophenylharnstoff ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther. Als charakteristisches Merkmal kann angegeben werden, dass das Nitrosoderivat, in Wasser suspendirt, beim gelinden Erwärmen sich löst und unter Gasentwicklung sich zersetzt, wobei Geruch nach Phenol auftritt.

0,1925 Grm. angewandte Substanz ergaben bei 11° und 764 Mm. Druck 40,9 Ccm. N.

0,1722 Grm. Subst. lieferten 0,3210 Grm. CO_2 u. 0,0682 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
50,83 % C	50,90 % C
4,40 „ H	4,24 „ H
25,47 „ N	25,45 „ N.

Nitrosometatolylharnstoff.

Metatolylharnstoff wurde in Eisessig gelöst und im Ueberschuss mit festem $NaNO_2$ versetzt, indem für gute Kühlung Sorge getragen wurde. Nach Filtration wird das klare Filtrat im Ueberschuss mit Wasser versetzt, wobei sich das Nitrosoderivat in gelben Krystallen abscheidet. Diese, in Aether gelöst und mit Petroläther wiederum ausgefällt, erscheinen als hellgelbe Nadeln, die bei 80° unter Zersetzung schmelzen. Die Zersetzlichkeit des Körpers ist gleichfalls sehr gross.

0,2429 Grm. ergaben bei 18° u. 756 Mm. Druck 49,1 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
23,22 % N	23,46 % N.

Nitrosoparatolylharnstoff.

Paratolylharnstoff wurde in möglichst wenig Eis gelöst und schwach erwärmt. Die Erwärmung der Lösung scheint in diesem Falle einen wichtigen Einfluss auf die Ausbeute an Nitrosoprodukt zu haben. Nach Zufügen des krystallisirten Natriumnitrits ist dafür zu sorgen, dass sich die Erwärmung in bescheidenen Grenzen hält. Nach einiger Zeit filtrirt man ab, die klare Lösung wird mit Wasser im Ueberschusse versetzt, es fällt dann der Paranitrosotolylharnstoff in gelben Nadeln nach und nach aus. Die trocknen Krystalle werden durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 83° (unter lebhafter Zersetzung). Die Löslichkeitsverhältnisse des Meta- und Paranitrosotolylharnstoffs sind dieselben wie die des Nitrosophenylharnstoffs. Nitrosoparatolylharnstoff ist gleichfalls zersetzlich.

0,2341 Grm. ergaben bei 12° u. 759 Mm. Druck 46 Ccm. N.
0,1301 Grm. ergaben 0,2558 Grm. CO_2 u. 0,0522 Grm. H_2O.

Erhalten:	Berechnet:
53,62 % C.	53,62 % C
5,02 „ H	4,45 „ H
23,29 „ N	23,46 „ N.

Nitroso-β-naphtylharnstoff, $C_{10}H_7N.(NO).CONH_2$.

Ohne wesentliche Modification der im Vorhergehenden gegebenen Vorschriften kann die Gewinnung des Nitroso-β-naphtylharnstoffs durchgeführt werden. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle liegt bei 122°—123° (unter Zersetzung). Die Zersetzlichkeit des vorliegenden Naphtylderivats ist der seiner Verwandten aus der Benzolreihe vollkommen gleich.

0,1556 Grm. ergaben bei 20° u. 747 Mm. Druck 26,9 Ccm. N.

Erhalten:	Berechnet:
19,44 % N	19,53 % N.

Aus dem Metanitrophenylharnstoff ein Nitrosoderivat zu erzeugen, gelang nicht.

Reductionsversuch.

Nach Fischer's[1]) Angaben kann man bekanntlich aliphatische Nitrosoalkylharnstoffe in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure zu Alkylhydrazinharnstoffen reduciren; es bildet sich hierbei allerdings hauptsächlich Aethylharnstoff zurück, doch gelingt es bei vorsichtigem Arbeiten, Alkylphenylhydrazinharnstoffe in kleinen Mengen zu erhalten. Beim Erhitzen dieser mit concentrirter Salzsäure zerfallen dann dieselben in CO_2, NH_3 und in das Hydrazin. Interessant in Bezug auf vorliegende Arbeit ist, dass E. Fischer auch aromatisch-aliphatische Harnstoffe nitrosirte, z. B. symmetrischen Phenyläthylharnstoff von der Formel $C_6H_5.NHCONH.C_2H_5$, wobei stets die Nitrosogruppe in den Imidrest eintrat, die mit dem aliphatischen Radical verknüpft ist; wogegen die aromatisch substituirte Amidgruppe intact bleibt, was aus der Reduction und der nachfolgenden Spaltung des so erhaltenen Hydrazins hervorgeht, indem hierbei Aethylhydrazin, CO_2 und Anilin sich bildet.

Es war nun von Interesse, diesen Versuch mit einem der vorher beschriebenen aromatischen Nitrosoderivate zu wiederholen. Es wurde dazu aus praktischen Gründen der Nitroso-

[1]) Ann. Chem. 199, 287.

phenylharnstoff gewählt. Der Versuch sollte zugleich die Entscheidung liefern, ob die Nitrosogruppe in den Amid- oder Imidrest der Harnstoffe substituirend eintritt.

Der zweite Fall ist naturgemäss der wahrscheinlichere, welche Annahme auch dadurch gestützt ist, dass symmetrischer Diphenylharnstoff gleichfalls ein Nitrosoderivat liefert, mit den charakteristischen Eigenschaften der früher beschriebenen analogen Körper.[1]) Der Reductionsversuch verlief leider negativ. Die übergrosse Zersetzlichkeit der Nitrosokörper liess es nie zur Bildung des erwarteten Hydrazins kommen.

Nitrosophenylharnstoff wurde in Alkohol gelöst, mit Eisessig versetzt und diese Lösung in Eis bis auf -10^0 abgekühlt, dann allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen zugethan; die Temperatur stieg alsbald, doch wurde sie stets unter 15^0 gehalten. Nachdem die berechnete Menge Zinkstaub eingetragen war, liess sich deutlich Geruch nach HNO_2 wahrnehmen, der auf Zersetzung des Nitrosophenylharnstoffs schliessen liess.

Die Lösung wurde nun vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt, und um die klare Lösung ausäthern zu können, mit ganz concentrirter Kalilauge unter sehr guter Kühlung im Ueberschuss versetzt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine derbe Krystallmasse, die den Schmelzpunkt des Phenylharnstoffs zeigte, nämlich 146^0—147^0.

Aus obigen Versuchen ist ersichtlich, dass die Acidylirung der aromatischen Harnstoffe nach der Pyridinmethode mit Säurechloriden sehr bequem durchzuführen ist, ein weiterer Beweis für die praktische Bedeutung dieser Methode.

Es liessen sich nach diesem Verfahren einerseits noch bis jetzt unbekannte Acidylverbindungen darstellen, andererseits wurde die Gewinnung einiger schon bekannter Acidylverbindungen sehr vereinfacht.

Ferner wurde auch die Synthese von Harnstoffen selbst im Wesentlichen vereinfacht, indem die Umsetzung mit cyan-

---

[1]) Privatmittheilung von Frl. Dr. Koepcke.

saurem Kali und den Aminen nicht wie bisher in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durchgeführt, sondern mit Eisessig vorgenommen wurde. Da ein Ueberschuss vom Eisessig nicht schädlich ist, die Säure also abschätzungsweise der Menge nach genommen werden kann, so ist mit diesem Verfahren Zeitersparniss und Bequemlichkeit verbunden. Die mit Wasser ausgefällten Harnstoffe sind chemisch rein.

Bei der Darstellung der bis jetzt nicht bekannt gewesenen aromatischen Nitrosoharnstoffe wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass diejenigen Harnstoffe, deren substituirbare Imidgruppe in Orthostellung zum Methylsubstituenten oder in den Naphtylverbindungen zum Benzolkern steht, sich nicht nitrosiren lassen.

Diese Nitrosoderivate sind äusserst zersetzlich, sowohl sofort bei höherer Temperatur, als auch nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur, sie lassen sich deshalb auch nicht zu den entsprechenden Hydrazinderivaten reduciren.

Dresden, im Februar 1899.

Ueber die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat;

von

I. Kondakow.

[Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.]

In letzter Zeit befasste ich mich mit der Aufklärung der Structur verschiedener, nach meiner Methode[1]) synthetisch dargestellter Polymeren der Olefine — der Oktylene, Dekylene, Dihexylene u. s. w. Unter Anderem richtete ich mein Augenmerk auch auf die Oxydation derselben vermittelst Permanganat, da diese Methode neben anderen „als die zuverlässigste" zur Bestimmung der Structur der ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen betrachtet wird. Allein meine Aufmerksamkeit wurde sowohl bei meinen eigenen Untersuchungen als auch beim Durchgehen der reichhaltigen Litteratur, welche sich auf die Oxydation derartiger Verbindungen bezieht — einer Litteratur, welche besonders in letzter Zeit sehr bereichert worden ist — auf solche Facta gelenkt, die nicht zu Gunsten der Zuverlässigkeit obiger Methode sprechen und die wenig mit dem Grundprincip der Methode zur Oxydation ungesättigter Verbindungen vermittelst Permanganats übereinstimmen. Die Methode der Oxydation ungesättigter Verbindungen vermittelst des erwähnten Oxydationsmittels basirt, wie bekannt, auf den beiden folgenden Principien.

Das erste von Wagner[2]) schon im Jahre 1888 und bis auf den heutigen Tag eifrig vertretene kann folgendermaassen formulirt werden: Jede ungesättigte Verbindung addirt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung an der Stelle der mehrfachen Bindung so viel Hydroxyle, als Bromatome addirt werden können oder so viel, als zu ihrer Ueberführung in eine gesättigte Verbindung erforderlich ist. Die auf diese

---

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 242.

[2]) Ber. **21**, 1230, 3343—3360; **24**, 3488; **27**, 1636. Ausführlich dargelegt in russisch geschriebenen Referaten und in der Dissertation „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen, Warschau 1888."

Weise entstehende neue Verbindung unterliegt nun einer weiteren Oxydation nach dem Schema der entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Das zweite Grundprincip, von demselben Forscher zu gleicher Zeit aufgestellt, lautet, dass bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat weder eine Umlagerung noch eine Hydration, noch Dehydratation der sich oxydirenden Körper stattfindet. Der Wichtigkeit nach müsste man dem letzteren Satze die erste Stelle einräumen, da durch das auch nur theilweise Umstürzen desselben „diese Methode zur Bestimmung der Structur entwerthet werden würde" und hiermit die Möglichkeit verloren gehen würde, den Ort der vielfachen Bindung aufzufinden, so dass auch der erste Satz seine Bedeutung einbüssen müsste. Diese beiden Grundprincipien wurden bei ihrer Veröffentlichung nicht von allen Forschern acceptirt, ebenso wie sie auch jetzt noch nicht allgemein anerkannt werden. So vertritt z. B. Saytzeff[1]) auch jetzt noch augenscheinlich die Ansicht, die er schon im Jahre 1885 ausgesprochen hatte und die schon früher gelegentlich von Zeidler[2]), Tiemann[3]) angedeutet und von Eltekow[4]) ausführlicher entwickelt worden war. Nach letzterer Auffassung werden bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat zunächst an dem Orte der vielfachen Bindung ein oder mehrere Atome Sauerstoff addirt und dann erst lagert sich an das so entstehende Oxyd Wasser an [$O + H_2O$].

Diese Ansicht wurde zuerst von Wagner als unrichtig bezeichnet, und zwar deswegen, weil es noch niemals gelungen war, die Anwesenheit der bei dieser Reaction vermutheten primären Oxydationsprodukte — die Oxyde zu constatiren. So überzeugend auch diese Ausführung Wagner's sein mag, so muss man doch einen gegen ihn gerichteten Einwand berücksichtigen: wenn sich auch in der That fertige Oxyde von einer bestimmten Structur nur schwer hydratiren, so kann

---

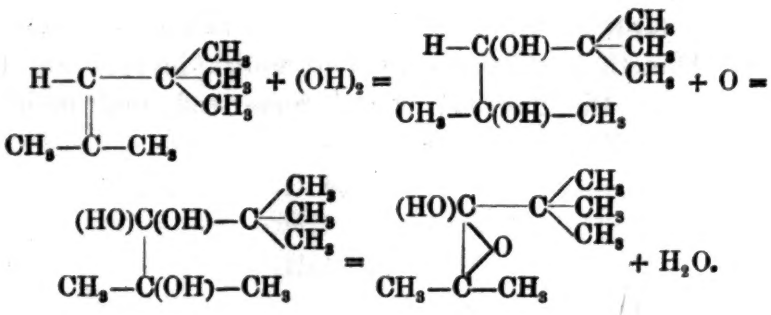
[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 300.

[2]) Ann. Chem. **197**, 743. [3]) Ber. **11**, 665.

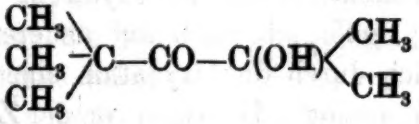
[4]) „Material zur Frage über Molekularveränderung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und der Grenzalkohole, Charkow 1884." Dissertation.

man nicht dasselbe von den im Moment der Oxydationsreaction entstehenden Oxyden behaupten. Aber abgesehen davon giebt es, meiner Ansicht nach, noch einen anderen Grund, die Oxyde als die primären Produkte der Oxydation ungesättigter Verbindungen anzusehen. Ich meine die Bildung des Oxoctenols bei der Oxydation des Isodibutylens mit Permanganat.[1]) Die Bildung dieser räthselhaften Verbindung wird, wie bekannt, von **Wagner**[2]) folgendermassen erklärt: Einer von den Componenten des Isodibutylens — Dimethyltertiärbutyläthylen — giebt, bei der Oxydation mit Permanganat am Orte der doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen addirend, ein Glycol, welches, nachdem es sich zum Trioxyd oxydirt und ein Molekül Wasser abgespalten hat, in das Oxoctenol übergeht.

Folgendes Schema veranschaulicht diese Erklärung:



Nach meiner Ansicht steht diese Erklärung nicht ganz im Einklang mit der Regel von der Dehydratation von Verbindungen, in welchen 2 Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden sind. Nach dieser allgemein angenommenen Regel müsste bei der Dehydratation des Trioxydes anstatt des Oxoctenols ein Oxyketon von der Zusammensetzung



entstehen. Warum in diesem Falle eine Abweichung von der allgemeinen Regel der Dehydratation beobachtet wird, ist mir nicht ganz klar, umsomehr als man diesen Fall nicht in die

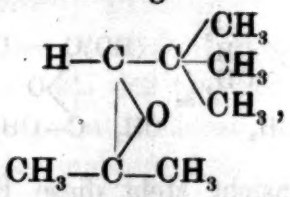
[1]) Butlerow, Journ. russ. chem. Ges. **9**, 38; **14**, 199.

[2]) „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen", S. 50.

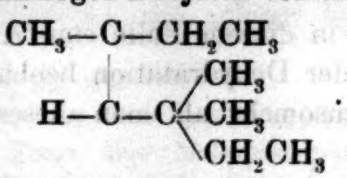
Zahl der bekannten Ausnahmen dieser Regel einreihen kann. — Wenn man aber auch annimmt, dass die Erklärung Wagner's richtig sei, so verliert der oben angeführte zweite Satz von dem Fehlen der Dehydratation bei der Oxydation mit Permanganat seine Wahrscheinlichkeit, da wir, wenn man die Dehydratation unter gleichzeitiger Bildung eines Oxydes zulässt, thatsächlich keinen Grund haben, auch jede andere Wasserabspaltung bei der Oxydation in Abrede zu stellen.

Wenn man die oben angeführten Umstände in Betracht zieht und die Structur des Oxoctenols durch die Untersuchungen Butlerow's[1]), V. Meyer's[2]) und Wagner's als erwiesen betrachtet, so würde man der Wahrheit näher kommen, wenn man seine Bildung bei der Oxydation des Isodibutylens mit Permanganat im Einklang mit der Eltekow'schen Vorstellung, die in Bezug auf Wahrscheinlichkeit hinter der Wagner'schen keineswegs zurücksteht, folgendermassen erklären würde:

Das Dimethyltertiärbutyläthylen addirt hierbei am Orte der doppelten Bindung ein Atom Sauerstoff und giebt ein Oxyd von der Zusammensetzung:



welches sich hierauf zu Oxoctenol weiter oxydirt. Man hat die Möglichkeit, diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit zu prüfen: man braucht zu diesem Zwecke nur an das Isodibutylen unterchlorige Säure anzulagern und von dem gebildeten Chlorhydrin Chlorwasserstoff abzuspalten und das erhaltene Oxyd mit Permanganat weiter zu oxydiren. Die Richtigkeit dieser Auffassung hoffe ich noch auf anderem Wege zu bestätigen — nämlich durch die Oxydation eines dem Dimethyltertiärbutyläthylen analogen Decylens von der Zusammensetzung



[1]) Journ. russ. chem. Gesellsch. 9, 38; 14, 199.

[2]) Ber. 16, 1622.

Was nun den zweiten Satz von dem Fehlen der Umlagerung, Hydratation und Dehydratation bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat betrifft, so können wir gegen ihn nicht weniger Einwände erheben, wie gegen den ersten.

Wir wollen die Frage von der Umlagerung in Anbetracht dessen, dass es keine Anhaltspunkte für ihr Auftreten bei der oben erwähnten Oxydationsmethode giebt, bei Seite lassen und nur einige Worte über die Hydratation und Dehydratation sagen. Die Möglichkeit derartiger Complicationen bei der Oxydation verschiedener Verbindungen mit Permanganat wurde schon von Butlerow zugegeben, und gegenwärtig sind Tiemann, Einhorn, Gustavson u. a. Anhänger dieser Ansicht. Man kann die Richtigkeit dieser Ansicht, meiner Meinung nach, auch aus folgenden Gründen nicht negiren. Erstens deswegen, weil wir die Hydratation und Dehydratation zugeben und immer da voraussetzen, wo es sich um die Erklärung des Entstehens der einen oder der anderen Verbindung, die als ein Produkt der weiteren Spaltung einer sich oxydirenden ungesättigten Verbindung anzusehen ist, handelt. In derartigen Fällen halten wir nicht nur eine Dehydratation für möglich, welche zur Spaltung gesättigter Körper in einfachere Verbindungen führt, sondern auch sogar solche, die eine Aufschliessung cyclischer Verbindungen nach sich zieht. Kurzum wir scheuen uns in einigen Fällen nicht, derartige Möglichkeiten der Hydratation anzunehmen, welche wir in Wirklichkeit durchzuführen nicht im Stande sind. Indem wir dieses alles in solchen Fällen zugeben, welche sich nicht durch einen praktischen Versuch auf ihre Richtigkeit prüfen lassen, stellen wir ohne genügenden Grund die Hydratation ungesättigter Verbindungen — Verbindungen, die sich erfahrungsgemäss um vieles leichter als die gesättigten unter dem Einfluss von Säuren, Alkalien und Salzen hydratiren lassen und deren Hydratation in Wirklichkeit durchgeführt wird, in Abrede. — Es hiesse also sich selbst widersprechen, wollte man nach den angeführten Ueberlegungen die Hydratation und Dehydratation ungesättigter Verbindungen, hauptsächlich der in Wasser löslichen bei der Oxydation mit Permanganat leugnen. Zur Annahme einer derartigen Hydratation nöthigen uns noch einige Facta, aus

deren Reihe ich z. B. die Bildung des Ecgonins bei der Oxydation des Anhydroecgonins anführen will. Es ist bekannt, dass Einhorn[1]) bei der Oxydation des reinen Anhydroecgonins mit dem erwähnten Oxydationsmittel unter den von Wagner angegebenen Bedingungen neben Dioxyanhydroecgonin auch Ecgonin erhalten hat, welches sich natürlich, wie auch Einhorn selbst angenommen hat, nur auf Kosten der Hydratation des Anhydroecgonins hatte bilden können.[2]) Die Bildung des Ecgonins aus dem Anhydroecgonin können wir uns mit derselben Leichtigkeit vorstellen, gleichviel ob letzterem die von Merling[3]), Einhorn-Tahara[4]) oder unlängst von Wilstätter[5]) vorgeschlagene Structur zugeschrieben wird.[6])

Ich hielt es für nicht überflüssig, die oben angeführten Erwägungen mitzutheilen, da sie, soviel mir bekannt ist, in dieser Form noch von keinem anderen Forscher ausgesprochen worden sind. Was die Bestätigung derselben durch neue Facta betrifft, so werde ich mich bemühen, sie in Bälde beizubringen.

---

[1]) Ber. 21, 3035; 25, 1394.

[2]) Eine derartige Erklärung bezeichnet Wagner als unrichtig. Ber. 21, 3359.

[3]) Ber. 24, 3108. [4]) Ibid. 26, 324 u. 1482.

[5]) Ber. 31, 2498.

[6]) Mit der Oxydation des Anhydroecgonins mit Permanganat zur Controlle der Angaben von Einhorn beschäftigt sich in meinem Laboratorium mein Assistent Hr. Schindelmeiser.

Ueber das Verhalten des Tetramethylendibromids zu alkoholischer Kalilauge;

von

Iwan Kondakow.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut zu Jurjew.)

In einem meiner früheren Referate[1]) hatte ich auf einige Mängel des Baeyer-Thiele'schen[2]) Verfahrens zur Darstellung von Tetramethyläthylen hingewiesen und mich dahin ausgesprochen, „dass es augenscheinlich hinter dem Pawlow'schen zurücksteht." Eine Controllprüfung dieses letzteren Verfahrens jedoch überzeugte mich davon, dass es für den erwähnten Zweck noch weniger geeignet ist, da das auf diese Weise erhaltene Tetramethyläthylen stets eine, wenn auch geringe Beimengung von Amylen enthält, was darauf zurückzuführen ist, dass das eine von den Ausgangsmaterialien — das Isobutyrilchlorid — eine, allerdings unbedeutende Beimengung von Propionylchlorid[3]) enthält. Die erwähnten Ursachen veranlassten mich, nach einem besseren Darstellungsverfahren des Tetramethyläthylens zu suchen und bei dieser Gelegenheit auch die Couturier'sche[4]) Methode zu erproben, obwohl man a priori auch nur wenig Vertrauen in die Tauglichkeit dieses Verfahrens setzen konnte. Ungeachtet dessen hielt ich es doch für unerlässlich, diese Methode zu untersuchen, und zwar hauptsächlich schon deswegen, weil die Bildung des Tetramethyläthylens durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Dibromtetramethyläthylen[4]), soviel mir bekannt ist, fast den einzigen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 429.

[2]) Ber. 26, 2563 u. 27, 454.

[3]) Es ist deswegen kaum anzunehmen, dass irgend einer von den Untersuchenden ein von dieser Verunreinigung freies Isobutyrylchlorid unter den Händen gehabt haben sollte.

[4]) Natriumphenylat reagirt, wie es scheint, genau ebenso mit diesem Dibromid, wie aus den soeben im Druck erschienenen Untersuchungen

Fall darstellt, der weder in der aromatischen noch in der aliphatischen Reihe Analogien aufweist.[1])

Das Tetramethyläthylen wurde, nach den Angaben Couturier's, durch Zerlegen des nach Baeyer-Thiele bereiteten Pinacondibromids vermittelst alkoholischer Kalilauge dargestellt. Das rohe, auf diese Weise erhaltene Reactionsprodukt bildet, nachdem es behufs Entfernung des anhängenden Alkohols mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden war, eine durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und deren Geruch eher an den der Kohlenwasserstoffe der Allenreihe und des Aethylvaleryläthers als an den des Tetramethyläthylens erinnert. Diese Substanz siedet unbeständig, obgleich Couturier behauptet, dass „il passe très exactement à 73°—74°: c'est le point d'ebullition du tétraméthyléthylène."

Bei der fractionirten Destillation unter einem Druck von 753 Mm. ist das Rohprodukt in folgende Fractionen zerlegt worden: 1. 69°—74°; 2. 74°—130° — sehr wenig; 3. 130°—140° — ziemlich wenig, und 4. ein Rückstand, der unter vermindertem Druck destillirt wurde, da er sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck merklich veränderte. Als die Temperatur bei der Destillation des Rückstandes unter einem Druck von 18 Mm. auf 60° gestiegen war, begannen sich in der gekühlten Vorlage nadelförmige Krystalle auszuscheiden. In diesem Momente wurde die Destillation unterbrochen, worauf die ganze im Destillirkolben zurückgebliebene Substanzmenge zu einer Krystallmasse erstarrte. Aus 115,0 Grm. Dibromid wurden ca. 6,0 Grm. Krystalle erhalten.

Zur Untersuchung der aus dieser Reaction resultirenden Substanz übergehend, muss ich vorausschicken, dass die Haupt-

---

von W. Solonina*) zu ersehen ist. Der Autor hat in seinem Referate aber der Untersuchungen von Couturier nicht Erwähnung gethan und auf das Abnorme bei der Bildung des Tetramethyläthylens aus seinem Dibromide durch Einwirkung von Natriumphenylat nicht hingewiesen.

*) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 832.

[1]) Ein ähnlicher Fall ist in der hydroaromatischen Reihe bekannt. Aus den Untersuchungen Wallach's (Ann. Chem. 253, 254) wissen wir, dass das Pinoldibromid unter dem Einfluss von alkoholischer Kalilauge 2 Atome Brom verliert.

aufmerksamkeit auf die erste Fraction verwendet wurde. Diese Fraction — etwa zwei Drittel des ganzen Reactionsproduktes — wurde, nachdem durch die Beilstein'sche Reaction die Abwesenheit von Brom constatirt worden war, über Natrium destillirt, und wurde die Destillation so lange wiederholt, bis das Natrium aufhörte eine braunrothe Färbung anzunehmen.[1]) Der Kohlenwasserstoff siedet nach dieser Bearbeitung bei 69° bis 74° und 750 Mm.; sein Geruch ähnelt dem der Kohlenwasserstoffe der Allenreihe; er brennt mit russender Flamme, reagirt unter starkem Zischen mit Brom und entfärbt sofort Permanganatlösung. Sein spec. Gewicht = 0,7350 bei 0°, 0,7077 bei 18°.

Das spec. Gew. des Tetramethyläthylens beträgt nach Paulow bei 0° = 0,712,
des Diisopropenyls nach Couturier . . . . . bei 0° = 0,7565.

Die Lichtbrechungsbestimmung des Kohlenwasserstoffs im Pulfrich'schen Apparate in der Natriumflamme ergab Folgendes:

bei 18° = 49° 31′, d. h. Index = 1,4248, woraus sich ergiebt:
Molekularrefraction . . . . . = 29,32.
Berechnet für C_6H_{12} mit einer doppelten Bind. = 29,40.

Zur weiteren Bestätigung des ungesättigten Charakters dieses Kohlenwasserstoffs wurde sein Verhalten zu Brom und zu den Halogenwasserstoffsäuren näher untersucht.

Um festzustellen, wie viel Brom addirt wird, wurden mehrere Versuche angestellt. Das erste Mal wurde die Reaction in ätherischer Lösung bei einer Temperatur von $-10°$ ausgeführt. Die hierbei erhaltene krystallinische Verbindung hat einen ätzenden Geruch und enthält 66,21 % Br, da 0,1631 Grm. Substanz 0,2541 Grm. AgBr gaben. Diese Krystalle lösen sich bei der Bearbeitung mit Petroläther fast vollständig auf, mit Ausnahme eines kleinen Rückstandes, welcher sich weder in Aether noch in Alkohol und Benzol löst. — Der lösliche Theil scheidet sich aus seiner Petrolätherlösung in Form nadelförmiger Krystalle aus, welche den Krystallen

[1]) Wie es scheint, bildet sich irgend eine Natriumverbindung. Aehnliche Natriumverbindungen bilden sich auch bei der Destillation der Aethylenkohlenwasserstoffe mit Wasser. Bei der Zersetzung derartiger Verbindungen bilden sich tertiäre Alkohole (Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen).

des Tetramethyläthylendibromids ähnlich sind. Sie schmelzen unbeständig bei 133°—137°.

Die Brombestimmung ergab Folgendes:

0,1465 Grm. Substanz gaben 0,2248 AgBr = 65,25 % Br.
Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$: = 65,56 „ Br.

Diese krystallinische Bromverbindung verändert sich leicht beim Aufbewahren sogar in zugeschmolzenem Röhrchen und nimmt zunächst eine gelbe, später eine dunkle Färbung an.

Nach 6monatlicher Aufbewahrung hatte sich diese Verbindung stark verändert und gab bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

0,0593 Grm. Substanz gaben 0,0680 Grm. AgBr = 48,48 % Br.
Berechnet für C_6H_4Br: = 49,09 „ Br.

Beim zweiten Versuche wurde die Addition des Broms in Petrolätherlösung ausgeführt, wobei wiederum 2 Verbindungen erhalten wurden — eine lösliche und eine unlösliche.

Die Brombestimmung in den löslichen Krystallen ergab:

0,1415 Grm. Substanz gaben 0,2070 Grm. AgBr = 62,23 % Br.
Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$: = 65,56 „ Br.

Die Brombestimmung in der schwer löslichen Substanz ergab:

0,1415 Grm. Substanz gaben 0,2528 AgBr = 71,90 % Br.
Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$: = 79,60 „ Br.

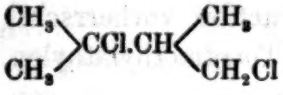
Der ungesättigte Charakter des Kohlenwasserstoffs documentirt sich auch, wie schon oben erwähnt, sehr deutlich durch die Eigenschaft, sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Halogenwasserstoffsäure zu vereinigen. So vereinigt sich z. B. der Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,19 bei gewöhnlicher Temperatur und giebt ein Chlorprodukt, welches bei 115°—190° unter Chlorwasserstoffausscheidung übergeht. Dieses Chlorprodukt addirt, sogar bei der Bearbeitung mit bei −20° gesättigter Säure im zugeschmolzenen Rohre bei 160°, keinen Chlorwasserstoff mehr. Bei der Destillation dieses Chlorprodukts im luftverdünnten Raume ist keine Zersetzung zu bemerken, und gegen das Ende der Destillation setzen sich am Kolbenhalse sternförmige Krystalle an, die den Schneekrystallen ähneln. Da dieses Chlorprodukt, welches augenscheinlich aus einem Gemisch von Chlorverbin-

dungen bestand, weder durch fractionirte Destillation, noch durch Gefrierenlassen in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte, so wurde es zunächst bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser bearbeitet. Hierbei löste sich nach Verlauf zweier Wochen nur ein Theil auf, welcher aus tertiärem Hexylchlorid bestand, da aus der sauern, wässrigen Lösung Dimethylisopropylcarbinol mit dem Siedepunkt 116°—117° ausgeschieden wurde. Der bei dieser Bearbeitung ungelöst zurückgebliebene Theil des Chlorprodukts wurde unter denselben Bedingungen mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wobei eine geringe Menge desselben Alkohols resultirte.

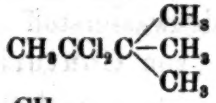
Der Rückstand, der nach einer Reihe derartiger Bearbeitungen zurückblieb, siedete unter gewöhnlichem Druck dennoch in sehr weiten Grenzen, 130°—200°, ohne sich dabei zu zersetzen. Bei der Destillation unter einem Druck von 17 Mm. geht dieser Rückstand zwischen 50°—90° über, und sobald die Temperatur sich 60° genähert hatte, zeigten sich auf dem Kolbenhalse dieselben Krystalle, die schon früher erwähnt wurden. Diese Krystalle sind so flüchtig, dass sie schon beim Abpressen zwischen Filtrirpapier behufs Entfernung des flüssigen Antheils verschwinden. Die schnell durch Abpressen vom flüssigen Theile getrennten Krystalle schmolzen im zugeschmolzenen Rohr bei 114°.[1]) Die Untersuchung des Chlorprodukts, in welchem diese krystallinische Verbindung enthalten ist, ist vorläufig aufgeschoben bis zur Herbeischaffung neuen Materials.

Bevor ich zur Untersuchung der zweiten und dritten Fraction, welche bei der Destillation der durch Zerlegung des Dibromids dargestellten Produkte erhalten wurden, übergehe, muss ich vorausschicken, dass diese Fractionen in so geringer

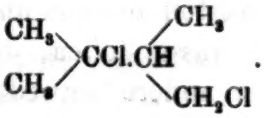
[1]) Für die Reinheit dieser Krystalle kann ich nicht garantiren, da in Folge ihrer ungewöhnlichen Flüchtigkeit von einem Umkrystallisiren nicht die Rede sein konnte. Meine Hoffnung, eine von den folgenden Dichlorverbindungen zu entdecken, hat sich nicht bestätigt:



Schmelzp. 160°,



Schmelzp. 151°,



Menge erhalten wurde, dass dieselbe nicht zur allseitigen Untersuchung hinreichte. Nichtsdestoweniger glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich aus den erhaltenen Daten den Schluss ziehe, dass die zweite Fraction ein Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff der ersten Fraction und einem Aether, der in der dritten Fraction enthalten ist, darstellt. Diese letztere Fraction besteht hauptsächlich aus einem ungesättigten Aether mit dem Siedep. 130°—134°. Dieser Aether, der durch seine Eigenschaften sehr lebhaft an den Aethylvaleryläther erinnert, ist keine reine Substanz, da in ihm eine geringe Menge eines bromhaltigen Produktes enthalten ist, welches zu entfernen in Folge des unzureichenden Materials unmöglich war.

Zur Untersuchung der krystallinischen Verbindung, welche beim Destilliren des Zersetzungsprodukts des Dibromids erhalten wurde, übergehend will ich bemerken, dass auch sie augenscheinlich aus zwei verschiedenen Substanzen besteht; wenigstens lässt ihre Krystallform darauf schliessen. Die ungereinigten Krystalle schmelzen bei 152°. Die Brombestimmung im ungereinigten Produkte ergab:

0,2068 Grm. Substanz gaben 0,2627 Grm. AgBr = 54,01 % Br.

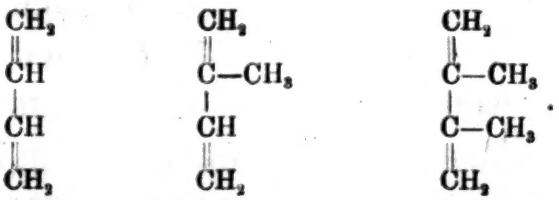
Der Schmelzpunkt der Krystalle fiel nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Alkohol auf 150°. Sie scheiden sich aus der angegebenen Lösung in zwei Formen aus: in Form nadelförmiger Krystalle und in Form kurzer Prismen. Die letzteren scheiden sich nur in sehr geringem Maasse aus. Diese krystallinische Substanz ist sehr flüchtig und zerlegt sich sehr leicht beim Aufbewahren im Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel. Die weitere Untersuchung der Krystalle ist im Gange.

Auf die Beurtheilung der angeführten Daten eingehend, müssen wir zunächst feststellen, dass bei der Zerlegung des Dibromtetramethyläthylens vermittelst alkoholischer Kalilauge nicht ein Produkt, sondern mehrere erhalten werden, wobei aber der Kohlenwasserstoff der ersten Fraction vorherrscht. Dieser letztere, von Couturier als reines Tetramethyläthylen angesehene Kohlenwasserstoff besteht aus einem Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen, der eine von ihnen ist Tetramethyläthylen, der andere entweder Diisopropenyl oder

ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Kette. Zu diesem Schluss gelange ich, indem ich den Siedepunkt, das spec. Gew., die Eigenschaft sich zu polymerisiren[1]) und hauptsächlich sein Verhalten zu Brom und zur Chlorwasserstoffsäure in Betracht ziehe.

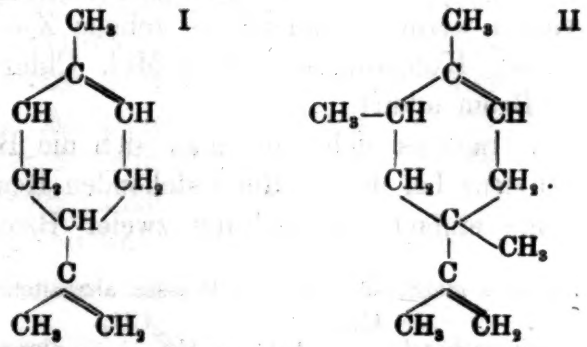
Zweitens muss ich bestätigen, dass die Bildung von Tetramethyläthylen, welche zuerst von Couturier constatirt wurde, keinem Zweifel unterliegt, obschon die Erklärung, die er dieser Thatsache giebt, sich nicht mit der allgemeinen Vorstellung von der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Halogenhydrine der verschiedenatomigen Alkohole vereinbaren lässt. Die von mir bei der Controlle der Couturier'schen Untersuchungen erhaltenen Daten geben noch mehr Anlass, an der Richtigkeit der Couturier'schen Erklärung zu zweifeln, und führen eher auf die Vermuthung, dass wir es hier mit

[1]) Das Diisopropenyldivinyl polymerisirt sich nach Couturier (S. 498) sehr leicht. Die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Divinylreihe wird in meinem Laboratorium von H. Lutschinin untersucht.



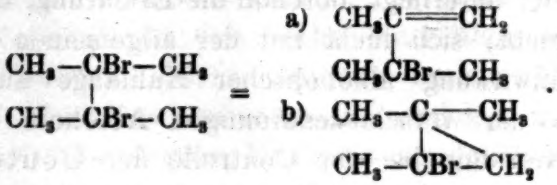
Divinyl Isopren Diisopropenyl

Ob das Divinyl selbst sich polymerisiren lässt, ist bis jetzt unbekannt. Das Isopren polymerisirt sich zu Dipenten I), und das dem Isopren so ähnliche Diisopropenyl müsste bei der Polymerisation Dimethyldipenten II) geben.

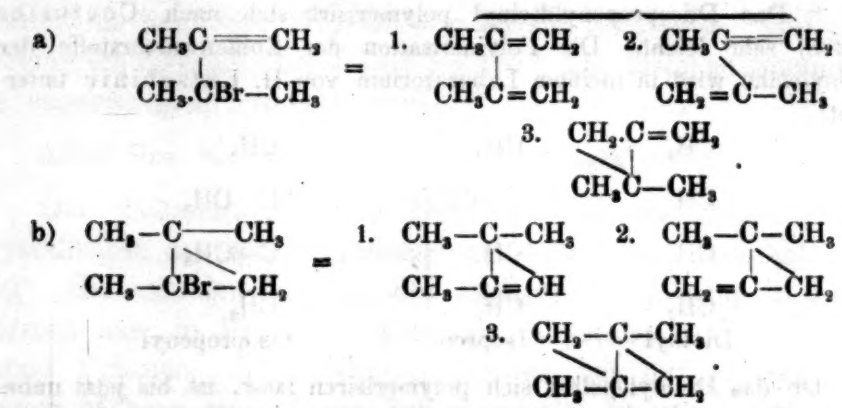


Die Polymerisation besteht wahrscheinlich in einer einfachen Anlagerung eines Moleküls des Kohlenwasserstoffs zum anderen.

einem neuen Fall der Isomerisation zu thun haben. Wenn diese Vermuthung sich bewahrheiten sollte, so wird es richtig sein, die Bildung des Tetramethyläthylens durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dibromtetramethyläthylen so zu erklären, dass das Dibromid[1]) zunächst normal zerlegt wird, analog den anderen Dibromiden in ein Monobromid mit doppelter Bindung oder geschlossener Gruppirung:

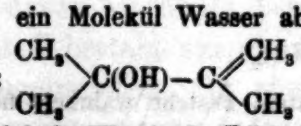


Diese Monobromide müssen unter Verlust von 1 Mol. HBr entweder in Diisopropenyl oder in einen der Trimethylenkohlenwasserstoffe übergehen, nach folgendem Schema:



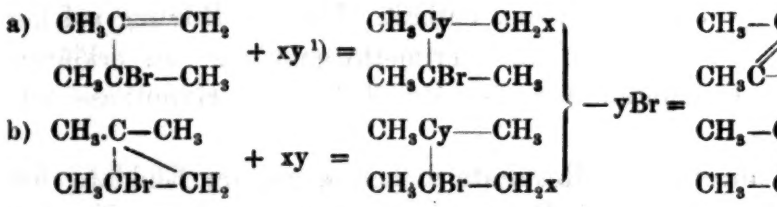
Welcher von diesen Kohlenwasserstoffen dem Tetramethyläthylen beigemengt ist, konnte bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, obgleich es keinem Zweifel unterliegt, dass dieser Kohlenwasserstoff 2 Mol. Chlorwasserstoff und 2 Atome Brom addirt.

Doch wie, fragt es sich, soll man sich die Bildung des Tetramethyläthylens bei der in Rede stehenden Reaction denken, wenn eine einfache Abspaltung zweier Bromatome in

[1]) Das Pinakon giebt, ein Molekül Wasser abspaltend, zweifellos Dimethylisopropenylcarbinol:  , dieses geht beim weiteren Abspalten eines Moleküls Wasser in Diisopropenyl über.

diesem Falle zweifelhaft und unbewiesen erscheint? Ich will es vorläufig, in Anbetracht des unzureichenden factischen Materials, unterlassen, auf diese Frage eine entscheidende Antwort zu geben. Man kann vorläufig darüber blos mehr oder weniger wahrscheinliche Vermuthungen aufstellen, indem man annimmt, dass entweder die Monobromide unter den Bedingungen der Reaction sich in Tetramethyläthylen verwandeln, oder aber, dass die Kohlenwasserstoffe — Diisopropenyl und die Trimethylenkohlenwasserstoffe — sich zu diesem Hexylen isomerisiren.

In ersterem Falle würde die Reaction durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Wenn aber die Kohlenwasserstoffe (Diisopropenyl oder die trimethylenartigen) unter dem Einfluss von alkoholischer Kalilauge in Tetramethyläthylen übergehen sollten, so würde es ein neuer, sehr interessanter Fall der Isomerisation von Cycloparaffinen, Cycloolefinen und den Derivaten des Divinyls in Olefine sein, ein Fall, der eine auf Thatsachen beruhende Untersuchung erfordert.

Ich gedenke diese Voraussetzungen in Bälde auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem ich einerseits das Verhalten der alkoholischen Kalilauge zu verschiedenen, der Structur nach dem Tetramethyläthylendibromid analogen Dibromiden, andererseits das Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Polymethylen- und Divinylreihe zu derselben Reaction untersuchen werde.

Bei der Ausarbeitung der factischen Theile vorliegender Untersuchung ist mir H. Levites behülflich gewesen, wofür ich ihm hiermit danke.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

1./12. Januar 1899.

[1]) xy muss noch bestimmt werden.

Ueber die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid;

von

G. Gustavson.

In einer vor Kurzem erschienenen Arbeit[1]) sind A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin zu den Resultaten gekommen, dass man bei der Darstellung von Trimethylen nach meiner Methode ein Gas bekommt, welches ausser Trimethylen noch 15%—30% Propylen enthält. Um die Bildung solcher Mengen von Propylen aus Trimethylenbromid zu erklären, haben die genannten Forscher eine besondere Hypothese vorgeschlagen.

Die angeführten Resultate stehen weder im Einklang mit Untersuchungen von G. Wagner, welcher gefunden hatte, dass nach meiner Methode dargestelltes Trimethylen so wenig Propylen enthält, dass bei der erschöpfenden Einwirkung von Permanganat auf dasselbe die Verminderung des Gasvolums fast unmerklich bleibt[2]), noch mit Untersuchungen von H. Tornöe[3]), aus denen hervorgeht, dass überhaupt kein Unterschied zwischen dem Trimethylen von Freund und dem nach meiner Methode dargestellten Trimethylen existirt. Um diese und einige andere Widersprüche zwischen den Resultaten von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin einerseits und Beobachtungen anderer Forscher andererseits zu erklären habe ich einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Ich bin dabei zu ganz anderen Folgerungen gekommen, als A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin, und diese Folgerungen lassen sich in folgenden Sätzen ausdrücken:

1. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid bildet sich aus letzterem nur Trimethylen und kein Propylen.

---

[1]) Journ. d. Russ. Chem. Ges. **30**, 559; Ber. **31**, 3067.

[2]) Zur Oxydation der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen von G. Wagner. Warschau 1888 (russisch). S. 129.

[3]) Ber. **21**, 1282.

2. Bei der Einwirkung von reinem Trimethylen auf Brom bildet sich ausser Trimethylenbromid auch Propylenbromid.

Im Folgenden werde ich hauptsächlich nur über die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid berichten. Die Frage aber über die Einwirkung von Brom auf Trimethylen beabsichtige ich in einer besonderen Abhandlung zu erörtern.

Um eine bestimmte Antwort auf die Frage zu erhalten, ob bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Trimethylenbromid Propylen sich bildet, musste man entweder reines Trimethylenbromid, oder wenigstens Trimethylenbromid mit genau bekanntem Gehalt an Propylenbromid als Ausgangsmaterial für die Versuche verwenden. Zu dem Zwecke der Darstellung von reinem Trimethylenbromid habe ich Versuche gemacht, reines, nicht auf Permanganat einwirkendes Trimethylen in grossen Mengen mit Brom zu verbinden. Es zeigte sich aber, dass unter den Produkten der Reaction ansehnliche Mengen von Propylenbromid anwesend waren, und zwar einerlei, ob ich die Reaction unter Mitwirkung des Lichts in mit reinem Trimethylen gefüllten Flaschen ausführte, oder nach der Art von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin vermittelst des Broms gereinigtes Trimethylen durch das Brom streichen liess. Obgleich die gewonnenen Resultate von grosser Wichtigkeit waren für die Interpretation der Versuche von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin, weil diese Forscher aus der Bildung von Propylenbromid beim Leiten von Trimethylen durch Brom einen Schluss auf die Anwesenheit von Propylen in dem untersuchten Trimethylen gezogen haben, so war ich nichtsdestoweniger genöthigt, nach einer anderen Darstellungsmethode von reinem Trimethylenbromid zu suchen. Ich habe dazu die Beobachtung benutzt, dass das Propylenbromid von Zinkstaub und Alkohol viel leichter angegriffen wird, als Trimethylenbromid. Man konnte voraussetzen, dass die partielle Zerlegung des unreinen Trimethylenbromids mit ungenügenden Mengen von Zinkstaub daraus alles Propylenbromid wegführen und ein reines Präparat erzeugen werde.

Auf diese Voraussetzung fussend, führte ich die Darstellung des reinen Trimethylenbromids, wie folgt, aus.

120 Grm. Trimethylenbromid, welches constant bei 164,5° bis 165° siedete[1]), wurde in Alkohol von 95 % gelöst und 20 Grm. Zinkstaub zugegeben. Nachdem 4 Lit. Gas im Gasometer gesammelt worden waren, filtrirte ich die alkoholische Lösung von Trimethylenbromid durch ein mit Alkohol benetztes Filter vom Zinkstaub ab. Als ich nach einem Tage eine Probe der Flüssigkeit nahm, um nach der Addition von Zinkstaub das sich entwickelnde Trimethylen auf seine Reinheit zu prüfen, versagte die Reaction: es fehlte an Wasser, da es durch das entstehende Zinkbromid gebunden war. Nach Hinzutröpfeln von etwas Wasser begann die Reaction, und das Gas, mit verdünnter Permanganatlösung zusammengebracht, entfärbte letztere nicht, nur die Farbe der Lösung änderte sich nach einigen Tagen etwas vom Violett nach Roth. Es war also Propylenbromid, welches ich durch die fractionirte Destillation aus Trimethylenbromid nicht entfernen konnte, durch den Zinkstaub zerstört. Nachdem ich eine neue Menge von 130 Grm. Trimethylenbromid (164,5°—165°) mit Zinkstaub, wie oben beschrieben, behandelt hatte, habe ich die vereinigten alkoholischen

[1]) Das in Arbeit genommene Trimethylenbromid entstammte der Fabrik C. A. F. Kahlbaum. Nach 6—7 Destillationen habe ich aus käuflichem Präparat (1120 Grm.) folgende constant siedende Portionen erhalten: 1. bis 140° 6 Grm., 2. 140° — 150° 35 Grm., 3. 150° — 161° 31 Grm., 4. 161° — 164,5° 170 Grm., 5. 164,5° — 165° 370 Grm., 6. 165° 400 Grm., 7. 165° — 166° 68 Grm. Das aus allen Portionen dargestellte Trimethylen wirkte mehr oder weniger schnell auf Permanganatlösung. Am schwächsten wirkte das Trimethylen der Portion 165° bis 166°. Die letzten Antheile des Trimethylens, welche aus Portionen 5, 6 und 7 dargestellt wurden, wirkten fast gar nicht auf sehr verdünnte Permanganatlösung. Um einen Anhaltspunkt für die etwaige Wiederholung meiner Versuche zu geben, führe ich hier das spec. Gew. für die Portion 165° an: bei $\frac{17°,8}{0°}$ = 1,9778; Zander hat gefunden für die Portion 165° bei $\frac{16°,7}{0°}$ = 1,9736 (Ann. Chem. 214, 176); Reboul hat gefunden für die Portion 164°—165°, bei $\frac{18°,5}{0°}$ = 1,9835 (Ann. Chim. 5. Série, 14, 472). Spec. Gewicht von Propylenbromid bei $\frac{16°,7}{0°}$ = 1,9807 (Zander a. a. O.).

Flüssigkeiten mit Wasser ausgefällt, und das ausgeschiedene Trimethylenbromid mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 250 Grm. Ausgangsmaterial habe ich 170 Grm. gereinigtes Trimethylenbromid erhalten, welches ganz constant bei $165^1/_4{}^0$ (755 Mm.) siedete.

Das spec. Gew. wurde = 2,017 bei $\frac{0^0}{0^0}$, 1,987 bei $\frac{17^0,5}{0^0}$, 1,984 bei $\frac{17^0,5}{4^0}$ gefunden. Die Analyse ergab für 0,157 Grm. 0,2916 AgBr, d. h. 79,03 % Br; die Theorie fordert für $C_3H_6Br_2$ 79,2 % Br.

Man kann leicht mit Hülfe des gereinigten Trimethylenbromids die Hauptresultate meiner Untersuchung auf folgende Weise wieder erlangen. Man zerlegt etwa 20 Grm. Trimethylenbromid mit Zinkstaub nach meiner Methode, sammelt das sich entwickelnde Gas in einem Gasometer und lässt daraus das Gas anfangs durch 3—4 Ccm. stark verdünnter Lösung von Permanganat und dann durch Brom sehr langsam streichen. Permanganat entfärbt sich nicht, aus Brom aber kann man auf gewöhnliche Weise die Bromide ausscheiden; wenn man Letztere mit Zinkstaub und Alkohol zerlegt, so bekommt man ein Gas, welches die Permanganatlösung schnell und stark reducirt. — Bei einem Versuche habe ich aus 2 Liter des reinen Trimethylens 5,4 Grm. Oel erhalten, indem das Leiten des Gases durch Brom 3 Stunden lang dauerte. Die Volumverminderung des aus Oel dargestellten Gases nach der Behandlung des Letzteren mit Permanganatkrystallen und wenig Wasser belief sich auf 9 %.[1])

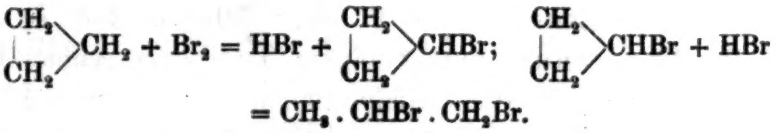
Eine andere Portion von 30 Grm. gereinigten Trimethylenbromids wurde mit Zinkstaub und Wasser, nicht aber mit Alkohol zerlegt. Das erhaltene Gas erwies sich auch frei von Propylen. 2500 Ccm. des nach dieser Methode dargestellten Trimethylens wurden getrocknet und durch Schwefelsäure geleitet; die Gewichtszunahme der letzteren beläuft sich bis auf 4,25 Grm. Es waren 70 Ccm. des Gases unabsorbirt durchgegangen, welche zum Theil aus Luft bestanden.

[1]) Bei der Einwirkung von zerkleinerten Permanganatkrystallen und wenig Wasser auf das Gemisch von Trimethylen und Propylen oxydirt sich das Letztere sehr rasch und vollständig, während Trimethylen unangegriffen bleibt. Ich habe dieses Verhalten benutzt, um Propylen bei Gegenwart von Trimethylen annähernd zu bestimmen.

Um die Anwendung der von mir benutzten Methode, welche man Methode der fractionirten Zerlegung resp. Vergasung nennen kann, weiter zu prüfen, habe ich das käufliche Trimethylenbromid (C. A. F. Kahlbaum, Januar 1898) ohne es zu fractioniren, direct mit kleinen Mengen von Zinkstaub behandelt. Zu dem Zwecke wurden 300 Grm. Trimethylenbromid in Alkohol von 95 % gelöst und nach Hinzufügen von nur 20 Grm. Zinkstaub im Wasserbade sehr gelinde erwärmt. Von den zuerst entwickelten 4 Liter Gas wurden die zwei ersten Liter für sich gesammelt. Diese 2 Liter Gas waren sehr reich an Propylen. Als ich 1700 Ccm. dieses Gases durch abgekühltes Brom sehr schnell streichen liess, habe ich 10,1 Grm. Oel erhalten, welches bei 140°—145° siedete, also Propylenbromid war. Bei der Behandlung einer Probe des Gases mit zerkleinerten Permanganatkrystallen und wenig Wasser konnte man eine Verminderung des ursprünglichen Gasvolums bis auf 73,8 % beobachten. Der Gehalt an Propylen betrug also im Gas etwa 73,8 %. Wenn ich aber, nachdem 4 Liter Gas schon entwickelt waren, aus dem Entwicklungsapparat die letzten Antheile von Gas auffing, so fand ich darin annähernd nur 32 % Propylen. Nach Entweichen von weiteren 4 Liter Gas gab mir die Probe des Gases nur ganz schwache Reaction auf Permanganatlösung. Obgleich ich nicht ohne Weiteres die Anwendung des unfractionirten Trimethylenbromids zur Darstellung des reinen Präparats empfehlen kann, so zeigt doch das angeführte Beispiel klar genug, wie schnell Propylenbromid vermittelst Zinkstaub und Alkohol eliminirt wurde und wie hoch der Gehalt an Propylen in den ersten Antheilen des Gases sein kann. Da man aber bei dem Auffangen von Gas gewöhnlich die ersten Portionen entfernt, weil dieselben Luft enthalten, so glaube ich, dass nach meiner Methode aus fractionirtem Trimethylenbromid dargestelltes Trimethylen nur ganz unbedeutende Mengen von Propylen enthalten hat, welches jedenfalls nur von dem im Trimethylenbromid gebliebenen Propylenbromid herrührte.

Die oben angeführten Untersuchungen von G. Wagner und H. Tornöe liefern die Beweise dafür. Andere können in meinen Untersuchungen über Trimethylen und seine Derivate weitere Beweise dafür finden.

Es bildet sich folglich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid kein Propylen, und die Erklärungen der Entstehungsweise von Propylen aus Trimethylenbromid, welche A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin angegeben haben, können keine Anwendung finden. Das Propylenbromid aber bildet sich wirklich aus Trimethylen und Brom und wahrscheinlich nach den Gleichungen:



$$= CH_2 . CHBr . CH_2Br.$$

Diese Bildung von Propylenbromid durch Einwirkung von Brom auf Trimethylen war früher mir und auch anderen Forschern unbemerkt geblieben, weil man immer nur mit kleinen Mengen von synthetischem Trimethylenbromid arbeitete, in welchem Trimethylenbromid stark prävalirte.

In einer folgenden Abhandlung werde ich die Bedingungen erörtern, unter welchen die Bildung von Propylenbromid aus Trimethylen und Brom erfolgt.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg,

$\frac{\text{27. Januar}}{\text{8. Februar}}$ 1899.

Ueber die Reaction des Bilirubins mit Jod und Chloroform;

von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. technologischen Gewerbemuseum in Wien.

In dieser Zeitschrift N. F. 53, (1896) S. 314 ist von J. L. W. Thudichum unter obigem Titel eine Abhandlung erschienen, welche im Wesentlichen meine in Pflüger's Archiv 57, (1894) S. 1—57 publicirte Arbeit: „Beiträge zur Kenntniss der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und thierischen Galle" zum Gegenstande einer kritischen Besprechung unterzogen hat. In meiner citirten Abhandlung habe ich den Nachweis erbracht, dass in Chloroform gelöstes Bilirubin in starker Verdünnung der Einwirkung einer verdünnten alkoholischen Jodlösung unterworfen, quantitativ in ein grünes Oxydationsprodukt verwandelt werden kann, welches ich als Biliverdin angesprochen habe. Als Ausgangsmaterial diente mir z. B. ein von der chemischen Fabrik Trommsdorf in Erfurt als völlig rein geliefertes Bilirubin, welches ich auf seine Reinheit zu prüfen keine Veranlassung nahm. Die später erschienene oben citirte Abhandlung Thudichum's hat mich zunächst veranlasst, von der Publication meiner weiteren s. Z. in Aussicht gestellten Arbeiten vorläufig abzusehen, bis es mir ermöglicht war, an der Hand eines selbst dargestellten Bilirubins die Versuche zu wiederholen und die Einwendungen Thudichum's auf ihren inneren Werth zu prüfen. Jeder, der selbst auf dem Gebiete der Gallenfarbstoffuntersuchung thätig war, weiss, wie ausserordentlich schwierig, ganz abgesehen von den hohen Kosten, die Beschaffung des Rohmaterials ist und welchen Aufwand an Zeit und Mühe die Reindarstellung des Bilirubins beansprucht. Auf diese Thatsache ist die Verzögerung in dem Erscheinen der vorliegenden Erwiderung zurückzuführen, zumal ich auch durch Berufsgeschäfte vollauf in Anspruch genommen war.

Bevor ich auf den sachlichen Inhalt der Einwendungen des Herrn Thudichum näher eingehe, muss ich zunächst

meinem Erstaunen darüber Ausdruck geben, dass Thudichum meine Abhandlung anscheinend nur ganz flüchtig durchgelesen hat, indem er ganz willkürlich und unberechtigt von meiner Arbeit angiebt, dass sie auf die angebliche Entdeckung des Prof. Maly aus dem Jahre 1868, wonach das Bilirubin durch Brom vermittelst eines Oxydationsprocesses in „Biliverdin" verwandelt werden sollte, basire. Diese Unterschiebung muss ich aber mit Entschiedenheit zurückweisen, denn ich habe die Untersuchungsergebnisse Maly's nicht als Beweismittel für die Richtigkeit meiner Resultate herangezogen, sondern ich habe nur — wie üblich — in der Litteratur, soweit dieselbe meine Arbeit zu tangiren schien, die von Maly im Jahre 1868 publicirten Ergebnisse anzuführen mich für verpflichtet gehalten. Herr Thudichum irrt sehr, wenn er glaubt, dass mir die zweite Arbeit Maly's vom Jahre 1872, in welcher er die erste Arbeit widerruft, nicht bekannt war. Aber der Umstand, dass Maly bei seiner zweiten Arbeit ganz andere Versuchsbedingungen eingehalten hat, die für die Entstehung von bromirten Substitutionsprodukten günstiger gewählt waren, und es als selbstverständlich vorausgesetzt werden kann, dass die Aenderung der Versuchsbedingungen gerade bei der Einwirkung von Halogenen zu ganz anderen Ergebnissen führen könne, sowie andererseits der Umstand, dass ich in meiner Arbeit ja keinen anderen Zweck verfolgt habe, als eine Methode bekanntzugeben, welche gestattet, das in den thierischen Gallen enthaltene Bilirubin quantitativ zu bestimmen, hat es mir als überflüssig erscheinen lassen, auf die zweite Maly'sche Arbeit in dem Litteraturverzeichnisse hinzuweisen. Die Quintessenz meiner Arbeit war ja doch nur die, zu zeigen, dass bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen Bilirubin quantitativ in einen grünen Farbstoff übergeführt wird, wobei auf 1 Mol. Bilirubin 4 Atome Jod verbraucht werden, so dass dieser Process ein Mittel an die Hand giebt, den Bilirubingehalt in den thierischen Gallen und in Harnen quantitativ zu bestimmen. Dass diese meine Methode den Zweck erfüllt, beweisen meine zahlreichen Beleg-Analysen, die bisher noch Niemand widerlegt hat, und thatsächlich haben bereits anerkannte Handbücher, wie Huppert in der 10. Auflage seiner Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns (S. 865) die Methode zur an-

nähernden quantitativen Bestimmung des Bilirubins im Harne empfohlen.

Wären nun die Einwendungen Thudichum's ernst zu nehmen, so würde der Wert meiner Methode hinsichtlich ihres Zweckes gar nicht alterirt werden, sondern wir würden in dem Punkte divergiren, dass Thudichum den grünen Farbstoff als ein jodirtes Substitutionsprodukt, ich jedoch als ein Oxydationsprodukt, und zwar als Biliverdin, ansehen. Ich gebe gern zu, dass Thudichum insofern Recht hat, als ich für die Identität des grünen Farbstoffes mit Biliverdin die analytischen Belege nicht geliefert habe. Jedoch bemerke ich, dass mir schon damals ein genügendes noch nicht zur Publikation gebrachtes Material vorlag, auf Grund dessen ich mich berechtigt hielt, den bei der Einwirkung einer verdünnten alkoholischen Jodlösung auf Bilirubin vor sich gehenden Process als eine Oxydation anzusehen und den hierbei zunächst entstehenden grünen Farbstoff als Biliverdin anzusprechen. Aus Analogieschlüssen nahm ich an, dass auch bei den diversen thierischen Gallen ceteris paribus der gleiche Process von statten gehe. Selbstverständlich wird die Anwendbarkeit meiner Methode zur Bestimmung des Bilirubins in thierischen Gallen selbst in dem Falle nicht beeinträchtigt, wenn Thudichum's Annahme richtig wäre, da ich nachgewiesen habe, dass bis zum Entstehen des grünen Produktes auf 1 Mol. Bilirubin 4 At. Jod verbraucht wurden, also auf eine bestimmte Bilirubinmenge eine ganz bestimmte Jodmenge nothwendig ist.

Was nun Herr Thudichum in erster Linie bestreitet, ist die Thatsache, dass bei der Einwirkung der Jodlösung auf gelöstes Bilirubin eine Oxydation vor sich gehe, es könne sich nach ihm einzig und allein nur um einen Substitutionsprocess handeln. Thudichum stützt seine Behauptung darauf, dass er und später Maly nachgewiesen hätten, dass bei der Einwirkung von Brom anf Bilirubin nur bromirte Substitutionsprodukte entstünden. Herr Thudichum stellt sich in seiner Erwiderung auf den eigentümlichen Standpunkt, dass alle seine Behauptungen bezüglich der Gallenfarbstoffe förmlich als unumstössliche Dogmen zu betrachten wären. Wie wenig berechtigt er aber dazu erscheint, geht am besten aus seiner

Arbeitsweise hervor, indem er beispielsweise ein durch Einwirkung von Brom auf Bilirubin erhaltenes Produkt, ohne es analysirt und isolirt zu haben, einzig und allein auf eine Brom-Bestimmung — und dazu auf eine fehlerhafte — hin als Monobrombilirubin anspricht. Nebenbei bemerkt konnte Maly nur ein Tribromsubstitutionsprodukt abscheiden.[1]) Aber auch Maly's Arbeit über die Bromsubstitionsprodukte ist nicht einwandsfrei, indem die Kohlenstoffzahlen für sein blaues Substitutionsprodukt sehr schwankende sind, und sich zwischen 35,51% bis 47,83% bewegen. Ueberdies sind uns beide Forscher den einwandsfreien Beweis schuldig geblieben, ob nicht bei der Einwirkung von Brom auf Bilirubin unter den angegebenen Bedingungen neben dem Substitutionsprodukt auch ein Oxydationsprodukt parallel verläuft und ferner, ob nicht zuerst eine Oxydation erfolgt und erst bei weiterer Einwirkung eine Substitution stattfindet, so dass die von den Verfassern erhaltenen Körper einestheils Mischungen von Oxydations- und Substitutionsprodukten waren, andererseits als bromirte Derivate von Oxydationsprodukten des Bilirubins angesehen werden könnten. Man muss sich wundern, dass auf Grund solcher noch ziemlich lückenhafter Arbeiten die Einwirkung der Halogene auf Bilirubin als ein abgeschlossenes Gebiet angesehen wird, und dass sogar Physiologen, wie Gamgee[2]), keinen Anstand nehmen, unter Berufung auf die oben erwähnten Arbeiten meine Ergebnisse einer unbegründeten und daher befangenen Kritik zu unterziehen, ohne es überhaupt der Mühe für werth zu halten, die von mir angegebenen Versuche zu wiederholen. Die vornehmliche Stütze für seine Behauptungen, dass bei Einwirkung von Jod auf Bilirubin ein Jodsubstitionsprodukt entstehe, bildet der Analogieschluss, dass, weil Brom auf Bilirubin substituirend wirkt, dies auch zweifellos beim Jod der Fall sein müsse. Ist ein solcher Schluss gerade bei Jod und Brom schon im Allgemeinen nicht statthaft, so ist hier noch zu berücksichtigen, dass Jod in gelöster Form bei seiner Einwirkung auf gelöste organische Substanzen überhaupt nicht substituirend

---

[1]) Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. 72.

[2]) Die physiologische Chemie der Verdauung mit Einschluss der pathol. Chemie. Deutsche Ausgabe. Verlag von F. Deuticke, 1897.

wirkt, zumal in einer so ausserordentlichen Verdünnung, worauf ja schon Kekulé zuerst ausführlich hingewiesen hat.[3]) Ueberdies hätte Thudichum schon aus dem von ihm selbst mit negativem Erfolge angestellten Versuche, durch Einwirkung von Joddampf auf Bilirubin — also unter den hierfür günstigsten Bedingungen — ein Jodsubstitutionsprodukt analog dem Bromderivat zu erhalten, erkennen müssen, dass einerseits Jod ein ganz anderes Verhalten wie Brom zeige, und dass andererseits eine Jodirung durch Jod in gelöstem Zustande noch viel weniger zu erwarten wäre. Wenn auch angesichts dieser Thatsache Thudichum an der Jodsubstitution festhält und als Beweis hierfür anführt, dass, als er Jod, welches angeblich in absolutem, d. h. vollkommen wasserfreiem Alkohol gelöst war, auf in absolut wasserfreiem Chloroform gelöstes Bilirubin einwirken liess, nach Zusatz von Wasser im farblosen Filtrate JH constatirt hat, so fehlt diesem Versuche jede Beweiskraft. Denn erstens ist die Wasserfreiheit des Alkohols und Chloroforms nicht exact nachgewiesen, zweitens aber kann schon bei dem hohen Oxydationsvermögen des Jods bei Gegenwart von Wasser die Möglichkeit der Bildung von JH in dem Momente gegeben sein, als Thudichum die Alkohol-Chloroformlösung mit Wasser geschüttelt hatte. Auf die weiteren, regellos aneinander gereihten Ausführungen Thudichum's, welchen im Wesentlichen der Charakter subjectiver, eines genügenden Beweises entbehrender Ansichten zugesprochen werden kann, fühle ich keinen Anlass einzugehen, und bedauere nur, dass Thudichum vor dem Erscheinen seiner Kritik meine Versuche unter absolut gleichen Verhältnissen keiner Controlle unterzogen hat.

Im Nachstehenden gestatte ich mir, in Kürze eine Reihe einschlägiger Versuche bekanntzugeben, die in ausführlicher Weise an anderer Stelle erscheinen werden. Vorerst bemerke ich jedoch, dass es mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen war, so viel Material darzustellen, um die mir gestellte Aufgabe erschöpfend durchzuarbeiten. Ich musste mich vorläufig begnügen, den Process als einen Oxydationsprocess wissen-

---

[1]) Ann. Chem. 131, 122.

schaftlich zu begründen und behalte mir noch eine Reihe weiterer Untersuchungen für später vor.

Oxydationsversuche mit Bilirubin.

Behandelt man geringe in Chloroform gelöste Bilirubinmengen mit verdünnter alkoholischer Jodlösung oder besser mit entsprechender Hübl'scher Jodlösung — welche bekanntlich ausser Jod noch Quecksilberchlorid enthält — so resultiren — je nach der Menge des Oxydationsmittels — dieselben farbigen Produkte und zwar in gleicher Reihenfolge wie bei der Behandlung von Bilirubin mit Salpetersäure. Einzelne von diesen Farben, wie das grüne und blaue Produkt, lassen sich bei der Lebhaftigkeit ihrer Farben genügend scharf abgrenzen. Das Endprodukt, welches bei Einwirkung verdünnter alkoholischer Jodlösungen auf Bilirubin resultirt, hat in sehr verdünnten Lösungen eine gelbe, in concentrirteren Lösungen eine bräunlich-gelbe Farbe mit einem Stich ins Röthliche.

Meine Versuche erstreckten sich zunächst in der Richtung, festzustellen, unter welchen Versuchsbedingungen die Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf Bilirubin glatt und in quantitativ messbarer Form vor sich gehe. Hierbei ergab sich im Wesentlichen zunächst, dass der Grad der Oxydation abhängig ist, einerseits von den Concentrationsverhältnissen der angewendeten Bilirubin- und Jodlösung und von der Zeitdauer der Einwirkung, andererseits auch davon, dass nur solche Lösungsmittel für Jod und Bilirubin angewendet werden, welche mit einander mischbar sind und dadurch eine unmittelbare innige Einwirkung der beiden Körper gestatten. Ich habe den Oxydationsprocess umso schärfer verfolgen können, in je verdünnteren Lösungen ich die beiden Körper auf einander zur Einwirkung brachte, und um diesem Umstande gerecht zu werden empfiehlt es sich daher, grössere Quantitäten nicht auf einmal zu verarbeiten, sondern am besten etwa 20 Mgrm. bis 50 Mgm. Bilirubin in circa 50 Ccm. bis 80 Ccm. Chloroform zu lösen und auf die Lösung eine entsprechende Menge einer $n/_{10}$ alkoh. Jodlösung einwirken zu lassen. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass die $n/_{10}$ alkoholische Jodlösung allein in dieser Verdünnung die Oxydation des Bilirubins nur

sehr träge vollführt und über die violette Oxydationsstufe hinaus dieselbe anscheinend nicht zu bewirken vermag, nachdem ich selbst nach mehrtägiger Einwirkung das Endoxydationsprodukt nicht zu erhalten vermochte. Hingegen hat sich die $n/_{10}$ Hübl'sche Jodlösung als ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel bewährt und zwar sowohl hinsichtlich der Raschheit des Oxydirens, als auch hinsichtlich des quantitativen Verlaufes der Reaction bis zum Endprodukte. Von der Verwendung concentrirterer alkoholischer Jodlösungen statt verdünnter Hübl'scher Jodlösungen behufs Darstellung der Oxydationsprodukte habe ich aus dem Grunde Abstand genommen, um nicht die als günstigst erkannten Versuchsbedingungen für den quantitativen Verlauf der Reaction wesentlich zu alteriren.

Das grüne Oxydationsprodukt: Biliverdin.

In meiner Arbeit über „Beiträge zur Kenntniss der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und thierischen Galle“[1]) habe ich bereits an der Hand zahlreicher Versuche nachgewiesen, dass Bilirubin sich quantitativ in eine grüne Verbindung überführen lasse, und zwar sind hierbei zur Oxydation des Bilirubins von der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ 2 At. Sauerstoff oder bei Zugrundelegung der einfachen Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ 1 At. Sauerstoff erforderlich. Um daher aus dem Bilirubin zu Biliverdin zu gelangen, sind nach der Gleichung

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + 2\,J + H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2\,HJ$$

für 1 Mol. Bilirubin 1 At. Sauerstoff erforderlich. Um nun den Nachweis zu erbringen, dass das bei der Einwirkung der Hübl'schen Jodlösung auf Bilirubin entstehende grüne Produkt weder ein Jodsubstitutions- noch ein Jodadditionsprodukt, sondern nur ein Oxydationsprodukt, und zwar das Biliverdin darstellt, habe ich unter möglichster Einhaltung der als günstigst erkannten Versuchsbedingungen eine genügende Menge des grünen Produktes gewonnen, dasselbe analysirt und seine charakteristischen Eigenschaften idendificirt resp. ergänzt.

---

[1]) Archiv für die gesammte Physiologie. 57.

Darstellung des Biliverdins.

Eine Reihe von Vorversuchen, die ich zum Zwecke der Reindarstellung des grünen Produktes durchgeführt habe, haben ergeben, dass sich der Zusatz eines Ueberschusses von Jodlösung zu dem in Chloroform gelösten Bilirubin nicht empfiehlt, weil bei der nachfolgenden Entfernung des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfatlösung sich aus dem aus Thiosulfat gebildeten tetrathionsaurem Natron äusserst leicht Schwefel abscheidet, der in die Chloroformschicht übergeht und so das grüne Produkt verunreinigen muss. Ich habe daher die genau abgewogenen Bilirubinmengen in Chloroform gelöst und dann die äquivalente Menge Hübl'scher Jodlösung im Sinne der Gleichung

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + 2\,J + H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2\,HJ$$

zugesetzt, die Lösung kräftig geschüttelt und einige Zeit der Einwirkung überlassen. Um das resultirende grüne Produkt von der Jodwasserstoffsäure und dem Quecksilberchlorid, welch' letzterer Körper bekanntlich ein Bestandtheil der Hübl'schen Jodlösung ist, zu reinigen, empfiehlt sich die wiederholte Ausschüttelung des grünen Produktes mit sehr verdünnter Salzsäure. Reines Wasser ist schon aus dem Grunde nicht geeignet, weil das Biliverdin, welches sowohl in Aethylalkohol, als in alkoholhaltigem Chloroform leicht löslich ist, in die Waschflüssigkeit übergeht, indem das Wasser dem alkoholhaltigem Chloroform den Alkohol und gleichzeitig das Biliverdin entzieht, wodurch ein erheblicher Substanzverlust resultirt. Hingegen zeigte sich, dass bei Verwendung salzsäurehaltigen Wassers nur geringe Spuren des grünen Produktes in die Waschflüssigkeit übergehen. Um nun von dem grünen Produkte eine genügende Quantität für weitere Untersuchungen zu gewinnen, bin ich in der Weise vorgegangen, dass ich eine genau abgewogene Menge von Bilirubin, welche Quantität bei den diversen Versuchen zwischen 40 Mgrm. bis 50 Mgrm. geschwankt hat, in 80 Ccm. bis 100 Ccm. Chloroform — und zwar in einer mit einem Glasstöpsel gut verschliessbaren Flasche — gelöst und im Sinne der bereits angegebenen Gleichung die genau äquivalente Menge einer ca. $n/_{10}$ Hübl'-

scher Jodlösung hinzugefügt habe. Die Stärke einer Thiosulfatlösung wurde mittelst Bichromatlösung festgestellt und auf diese bekannte Thiosulfatlösung die Hübl'sche Jodlösung eingestellt.

Da der Titer Schwankungen unterworfen ist, habe ich es behufs grösserer Präcision für nothwendig erachtet, vor jedem Versuche den Titer neu zu stellen. — Die Auflösung des Bilirubins in Chloroform geht etwas langsam vor sich und muss daher durch wiederholtes Schütteln beschleunigt werden. Nach erfolgtem Hinzufügen des Oxydationsmittels aus einer Bürette wird die Lösung mehrmals kräftig geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Ich habe in der Regel das entstandene grüne Produkt erst am nächstfolgenden Tage mit salzsäurehaltigem Wasser in einem geeigneten Schüttelcylinder ausgewaschen. Dies geschah in der Weise, dass ich nach jedesmaligem Hinzufügen von etwa 50 Ccm. des salzsäurehaltigen Wassers die Lösung kräftig geschüttelt und nach erfolgtem Absitzen der grünen Chloroformschicht letztere von der darüber stehenden wässrigen Flüssigkeit getrennt habe. Das Auswaschen der Chloroformlösung wurde so oft wiederholt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit auf Zusatz von Kaliumnitrit und Stärke keine Spur einer Blaufärbung mehr zeigte. Nach diesem Vorgange, welcher im Wesentlichen den von mir als günstigst erkannten Versuchsbedingungen entspricht, habe ich eine Reihe von Oxydationsversuchen durchgeführt, die erhaltenen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschenen grünen Chloroformlösungen vereinigt und dieselben durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter filtrirt. Nach Abdestilliren des grössten Teiles des Chloroforms habe ich den übrigen Teil in einer flachen Schaale unter vermindertem Druck zum Verdunsten gebracht.

Zur Analyse wurde das erhaltene grüne Produkt wiederholt in Alkohol gelöst, die Lösung eingeengt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Versuch Ia:

Zunächst war es von Interesse festzustellen, ob das erhaltene grüne Produkt jodhaltig resp. ein Jodderivat sei. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge — genau 0,124 Grm. — mit ausgeglühtem Aetzkalk innig vermengt,

in der Verbrennungsröhre verbrannt und in bekannter Weise auf Jod geprüft. Es wurde keine Spur von Jodreaction wahrgenommen.

Versuch Ib:

Ein Controllversuch zu gleichem Zwecke nach der Methode von Carius ergab ebenfalls ein negatives Resultat.

Versuch II:

Trotzdem ich angesichts der geringen Substanzmengen, die mir zur Verfügung standen, von einer Gewinnung des grünen Produktes in Krystallform absehen musste, habe ich dennoch keine Bedenken gehegt, die amorphe grüne Substanz mit Rücksicht auf ihre sorgfältige Reinigung und Darstellung, welche letztere durch die analytische Uebereinstimmung der Oxydationsversuche gegeben war, der Elementaranalyse zu unterwerfen. Die Analyse des, wie angegeben, gereinigten grünen Farbstoffes ergab folgende Resultate:

1. 0,1846 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,3928 Grm. CO_2 und 0,0963 Grm. H_2O.

2. 0,1708 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 14,4 Ccm. Stickstoff bei 728 Mm. und 20°.

Berechnet für Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$:		Gefunden:
C	63,58 %	62,76 %
H	5,96 „	6,27 „
N	9,26 „	8,44 „.

Eigenschaften des Biliverdins.

Das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Biliverdin stellt ein amorphes, grünes Produkt von metallischem Glanze dar. Es stimmt mit dem nach Maly's Verfahren[1]) 1. Oxydation des in alkalischer Lösung befindlichen Bilirubins durch den Sauerstoff der Luft; 2. Hinzufügen von Bleisuperoxyd zu dem in alkalischer Lösung befindlichen Bilirubin, bis eine Probe mit Säuren eine grüne Fällung ergiebt) dargestellten Biliverdin insofern überein, als es unlöslich ist in Wasser,

[1]) Ann. Chem. 175, 82.

Aether, Benzol, etwas schwer löslich in Chloroform, dagegen leicht löslich in alkoholhaltigem Chloroform, in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig ist. Es ist ferner löslich in mit Mineralsäuren schwach angesäuertem Alkohol, wobei die alkoholischen Lösungen namentlich bei Gegenwart von Säuren blaugrün erscheinen, während die Lösungen in Alkalien eine bräunlichgelbgrüne Farbe zeigen, welche beim längeren Stehen an Intensität wesentlich abnimmt. Weiterhin zeigte die alkoholische Lösung des Biliverdins auf Zusatz einer ammoniakalischen Zinkchloridlösung (1 Grm. $ZnCl_2$ wurde in 100 Grm. Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, gelöst) eine grüne Fluorescenz, und zwar erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte grün, im drauffallenden Lichte rothbraun. — Wird eine geringe Menge des Biliverdins in Schwefelsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und diese Lösung mit reinem Zinkstaub versetzt, dann beobachtet man nach einiger Zeit eine Farbenveränderung, indem die saftgrüne Farbe zuerst in Gelbgrün, dann in Gelb übergeht.[1])

Löst man etwas Biliverdin in salzsäurehaltigem Alkohol in einem Reagensglase und lässt vorsichtig etwas Chlorwasser längs der Wandung herunterfliessen, dann beobachtet man am Boden des Reagensglases einen blauen Ring, darüber Schichten von violetter, rother und gelber Farbe. Beim Mehrzusatz von Chlor erscheint die ganze Lösung gelb gefärbt und bei einem Ueberschuss von Chlorwasser farblos. — Auch Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd zeigen analoge Farbenerscheinungen.

Spectroskopisches Verhalten.

In meiner ersten Arbeit habe ich eine Reihe von Spectra angeführt, deren Ausführung in Herrn Dr. Rathsam, s. Z. Assistent an der technischen Hochschule in Wien, verdanke. Dieselben bezogen sich auf das von der chemischen Fabrik von Schuchardt in Görlitz als chemisch rein gelieferte Bilirubin und das daraus gewonnene Biliverdin.

[1]) Wird die in Folge der H-Einwirkung resultirende gelbe Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Kaliumnitrit und Stärkelösung versetzt, so beobachtet man keine Spur einer Blaufärbung.

Leider habe ich mich später überzeugt, dass das von der chemischen Fabrik als rein bezogene Bilirubin in Spuren mit einer Substanz verunreinigt war, die das Spectrum des Urobilins, nämlich den dunklen Streifen zwischen D und E zeigte. Das Spectrum des von mir selbst nach dem Verfahren von Maly[1]) dargestellten Bilirubins zeigte keinen Absorptionsstreifen. Auch das aus dem Bilirubin in angegebener Weise gewonnene Biliverdin zeigte in alkalischer Lösung keine Absorptionsstreifen. Hingegen zeigte die mit Salzsäure schwach angesäuerte alkoholische Lösung, sowie die reine alkoholische Biliverdinlösung ein schwaches Band bei D und ein etwas kräftigeres Band vor F, zwischen $E^2/_3F$ bis F.

Aus den vorstehend angeführten Resultaten geht somit mit Sicherheit die Thatsache hervor, dass das durch Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf Bilirubin unter den angegebenen Versuchsbedingungen entstehende Produkt weder ein Jodsubstitutions-, noch ein Jodadditionsprodukt, sondern nur ein Oxydationsprodukt darstellt, und zwar ist dasselbe mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie der charakteristischen Eigenschaften des Körpers als Biliverdin anzusprechen.

---

[1]) Ann. Chem. 175, 78.

Ueber sulfonirte Buttersäuren;

von

Julius Troeger und **Robert Uhde.**

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

R. Otto[1]) hat durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf halogensubstituirte Fettsäuren Sulfonderivate von der Essigsäure und der Propionsäure dargestellt und dieselben eingehender untersucht. Da derartige sulfonirte Verbindungen von den Buttersäuren noch nicht bekannt waren, so haben wir uns mit deren Darstellung befasst, indem wir bei der Darstellung der Sulfonderivate der Normalbuttersäure unser Augenmerk hauptsächlich darauf richteten, ob bei der Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die halogensubstituirte Buttersäure zwei stereoisomere Verbindungen sich hierbei ergeben und isoliren lassen würden. Die Möglichkeit, dass man in diesem speciellen Falle zu zwei stereoisomeren Formen gelangen konnte, lag nahe, da in der halogensubstituirten und mithin auch in der sulfonirten Normalbuttersäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist und also Veranlassung zum Auftreten zweier räumlicher Isomeren geboten war. Zur Darstellung der sulfonirten Buttersäuren haben wir sulfinsaures Salz auf α-Bromnormalbuttersäureester und auf bromirten Isobuttersäureester einwirken lassen und dann die erhaltenen Ester verseift.

Aus den Säuren haben wir die Natriumsalze dargestellt. Bei den sulfonirten Normalbuttersäuren bilden dieselben Syrupe, während die Natriumsalze der sulfonirten Isobuttersäuren feste, meist gut krystallisirende Körper sind. Die Salze der sulfonirten Normalbuttersäuren erleiden schon sehr leicht Zerfall, und zwar tritt beim Erhitzen auf 110° bereits Sulfonspaltung ein. Die Salze der sulfonirten Isobuttersäure erweisen sich beständiger und erleiden erst beim Erhitzen im Rohr auf 170° Sulfonspaltung.

---

[1]) R. Otto, dies. Journ. [2] **40**, 506.

Wir haben ferner die sulfonirten Säuren sowie auch die entsprechenden Ester gegen Brom geprüft und sind hierbei zu Bromsubstitutionsprodukten gelangt, von denen diejenigen der sulfonirten Normalbuttersäure schon beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure bromirte Sulfone liefern, während die Bromsubstitute der sulfonirten Isobuttersäuren durch Wasser keine Spaltung erfahren.

Zum Schluss haben wir schliesslich noch aus den sulfonirten Buttersäuren die Säurechloride dargestellt und sind hierbei zu wohl charakterisirten Körpern gelangt, deren Reinigung leicht gelang, während das bisher von R. Otto dargestellte Phenylsulfonacetylchlorid trotz der verschiedensten Bemühungen nicht analysenrein gewonnen werden konnte.

Im Nachstehenden findet sich das experimentelle Material der Arbeit kurz aufgeführt.

Sulfonirte Normalbuttersäuren.

Dieselben wurden gewonnen durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die alkoholische Lösung von α-Bromnormalbuttersäureester und nachherige Verseifung der gebildeten Ester mit alkoholischer Kalilauge.

I. $CH_3.CH_2.CHCl.COOC_2H_5 + R.SO_2Na$
$= NaCl + CH_3.CH_2.CH(SO_2R)COOC_2H_5.$

II. $CH_3.CH_2CH(SO_2R).COOC_2H_5 + H_2O$
$= C_2H_5OH + CH_3CH_2.CH(SO_2R)COOH.$

Um die sulfonirten Ester zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen von Brombuttersäureester und sulfinsaurem Salz ca. 30 Stunden lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die vom gebildeten Bromnatrium getrennte alkoholische Lösung wird dann vom grössten Theil des Alkohols durch Abdampfen befreit und durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden.

Phenylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{12}H_{16}SO_4$ $= CH_3.CH_2.CH(SO_2C_6H_5)COOC_6H_5$. Derselbe, nach obiger Methode dargestellt, scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung erst als Oel ab, das nach kurzem Stehen zu einem festen Körper erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet derselbe glasglänzende, prismatische Körner

vom Smp. 60°—61°. Er ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1380 Grm. Substanz gaben 0,2845 Grm. CO_2, entsprechend 0,07759 Grm. C = 56,23 % C und 0,0842 Grm. H_2O, entspr. 0,00935 Grm. H = 6,77 % H.

II. 0,1785 Grm. Substanz gaben 0,3675 Grm. CO_2, entsprechend 0,10022 Grm. C = 56,14 % C und 0,1032 Grm. H_2O, entspr. 0,011416 Grm. H = 6,42 % H.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{12}H_{16}SO_4$:	I.	II.
C = 56,25 %	56,23 % C	56,14 % C
H = 6,25 „	6,77 „ H	6,42 „ H.

Phenylsulfon-n-buttersäure, $C_{10}H_{12}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_6H_5)COOH$. Diese Säure ist bereits in geringer Menge von R. Otto[1]) aus α-bromnormalbuttersaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt worden, jedoch nicht eingehender untersucht. Wir haben dieselbe in grösserer Menge durch Verseifung des Esters mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten. Die Verseifung verläuft schnell und sehr glatt. Mineralsäure scheidet aus der Verseifungsflüssigkeit die freie Säure erst ölig ab. Die nach einigem Stehen erstarrende Säure lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Schmelzp. 123°—124°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,4360 Grm. CO_2, entsprechend 0,1190 Grm. C = 52,36 % C und 0,1065 Grm. H_2O, entspr. 0,0118 Grm. H = 5,19 % H.

II. 0,2069 Grm. Substanz gaben 0,3982 Grm. CO_2, entsprechend 0,1086 Grm. C = 52,48 % C und 0,0962 Grm. H_2O, entspr. 0,0107 Grm. H = 5,17 % H.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{10}H_{12}SO_4$:	I.	II.
C = 52,63 %	52,36 % C	52,48 % C
H = 5,26 „	5,19 „ H	5,17 „ H.

Salze: Natriumsalz, $CH_3CH_2C(SO_2C_6H_5)COONa$, wird als syrupartige Masse beim Neutralisiren der Säure mit Soda gewonnen. Kann auf dem Wasserbade nicht getrocknet werden; auf 110° erhitzt, spaltet es Kohlensäure ab.

[1]) R. Otto, Ber. 20, 996.

Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ba$, aus der Säure durch Neutralisiren mit Barytwasser dargestellt. Dasselbe konnte nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildet eine glasartige Masse.

Analysen:

I. 0,4326 Grm. Substanz gaben 0,1722 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,010125 Grm. Ba = 23,40 % Ba.

II. 0,4335 Grm. Substanz gaben 0,1738 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,010219 Grm. Ba = 23,57 % Ba.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$C_{20}H_{22}S_2O_8Ba$:	I.	II.
23,2 % Ba	23,40 %	23,57 % Ba.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ca$. Analog dem Baryumsalz dargestellt, bildet es eine glasartige, in Wasser lösliche Substanz.

Analysen:

I. 0,3202 Grm. Substanz gaben 0,0855 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,025149 Grm. Ca = 7,86 % Ca.

II. 0,3953 Grm. Substanz gaben 0,1053 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,03097 Grm. Ca = 7,83 % Ca.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$C_{20}H_{22}S_2O_8Ca$:	I.	II.
8,09 % Ca	7,86 %	7,83 % Ca.

Silbersalz, $(C_{10}H_{11}.SO_4Ag)$. Wird aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Silbernitrat gewonnen. Bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Blättchen.

Analysen:

I. 0,3722 Grm. Substanz gaben 0,1207 Grm. Ag = 32,43 % Ag.

II. 0,4261 Grm. Substanz gaben 0,1378 Grm. Ag = 32,34 „ Ag.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$C_{10}H_{11}SO_4Ag$:	I.	II.
32,24 % Ag	32,43 %	32,34 % Ag.

p-Tolylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{13}H_{18}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_7H_7)COOC_2H_5$. Wird durch 80stündiges Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Salz und Brombuttersäureester gewonnen. Der Ester scheidet sich nach vollendeter Reaction aus der alkoholischen Lösung zum Theil ab und zwar in Form feiner Nädelchen. Der nicht abgeschiedene Antheil des Esters lässt sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung durch Wasser ausfällen. Der Ester bildet in

reinem Zustande, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Smp. 42°, ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1735 Grm. Substanz gaben 0,3665 Grm. CO_2, entsprechend 0,099954 Grm. C = 57,61% C und 0,1070 Grm. H_2O, entspr. 0,01189 Grm. H = 6,85 % H.

II. 0,1868 Grm. Substanz gaben 0,3952 Grm. CO_2, entsprechend 0,10778 Grm. C = 57,69 % C und 0,1144 Grm. H_2O, entspr. 0,01271 Grm. H = 6,80 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{18}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
57,78 % C	57,62 %	57,69 % C
6,67 „ H	6,85 „	6,80 „ H.

p-Tolylsulfon-n-buttersäure, $C_{11}H_{14}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_7H_7)COOH$. Aus dem obigen Ester durch Verseifung gewonnen, bildet die Säure ein schwach gelb gefärbtes Oel, das selbst bei langtägigem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrte. Nach 10 Wochen langem Aufbewahren der flüssigen Säure war theilweise Krystallabscheidung eingetreten. Die Krystalle schmolzen bei 47°, sinterten aber schon bei 42°.

Analysen der flüssigen Säure:

I. 0,1236 Grm. Substanz gaben 0,2465 Grm. CO_2, entsprechend 0,067227 Grm. C = 54,38 % C und 0,0670 Grm. H_2O, entspr. 0,00744 Grm. H = 6,02 % H.

II. 0,1834 Grm. Substanz gaben 0,3662 Grm. CO_2, entsprechend 0,099872 Grm. C = 54,45 % C und 0,0981 Grm. H_2O, entspr. 0,0109 Grm. H = 5,94 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{14}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
54,55 % C	54,38 %	54,45 % C
5,79 „ H	6,02 „	5,94 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{11}H_{13}SO_4Na$. Syrupartige Masse, die sich selbst bei Wasserbadtemperatur nicht entwässern lässt.

Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}SO_4)_2Ba + H_2O$. Löslich in heissem Wasser. Mikroskopisch kleine Nadeln.

Analyse:

0,3342 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0083 Grm. = 2,48 % H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1224 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,071965 Grm. Ba = 21,50 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{26}S_2O_8Ba + H_2O$:	Gefunden:
2,82 % H_2O	2,48 % H_2O
21,51 „ Ba	21,50 „ Ba.

Silbersalz, $C_{11}H_{13}SO_4Ag$. Wird aus heissem Wasser in kleinen Blättchen erhalten.

Analyse:

0,5180 Grm. Substanz gaben 0,1612 Grm. Ag = 31,12 % Ag.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}SO_4Ag$:	Gefunden:
30,94 % Ag	31,12 % Ag.

α-Naphtylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{18}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Zur Darstellung dieses Esters wurde α-Normalbrombuttersäureester mit einem Ueberschuss von α-naphtalinsulfinsaurem Natrium in wässrig-alkoholischer Lösung ca. 40 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester wurde als Alkohol umkrystallisirt und bildet glasglänzende, körnige Krystalle, die bei 71°—72° schmelzen. Er löst sich in Aether, Alkohol und Eisessig, ist unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1491 Grm. Substanz gaben 0,3415 Grm. CO_2, entsprechend 0,093136 Grm. C = 62,47 % C und 0,0778 Grm. H_2O, entspr. 0,008644 Grm. H = 5,79 % H.

II. 0,1616 Grm. Substanz gaben 0,3716 Grm. CO_2, entsprechend 0,10134 Grm. C = 62,71 % C und 0,0848 Grm. H_2O, entspr. 0,00942 Grm. H = 5,83 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
62,74 % C	62,47 %	62,71 % C
5,88 „ H	5,79 „	5,83 „ H.

Bei der Prüfung dieses Esters auf stereoisomere Formen, die wir mittelst fractionirter Krystallisation ausführten, wurde neben krystallinischen Antheilen auch ein öliger Bestandtheil isolirt. Derselbe ergab sich aus der letzten Fraction. Zur Reinigung dieses öligen Antheiles wurde derselbe in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann mit Thierkohle entfärbt und getrocknet. Nach dem Abdunsten hinterblieb dann ein gelb gefärbtes Oel.

Die Analysen dieses Oeles ergaben nachfolgende Werthe:

I. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,3515 Grm. CO_2, entsprechend 0,095863 Grm. C = 62,16 % C und 0,0827 Grm. H_2O, entsprechend 0,009188 Grm. H = 5,95 % H.

II. 0,1252 Grm. Substanz gaben 0,2851 Grm. CO_2, entsprechend 0,07775 Grm. C = 62,10 % C und 0,0662 Grm. H_2O, entspr. 0,00735 Grm. H = 5,86 % H.

Vergleicht man die gefundenen Analysenwerthe mit denjenigen, die sich aus der Formel des Esters ergeben (C = 62,74 %, H = 5,88 %, so ist es wahrscheinlicher, dass in diesem öligen Antheile wohl eher ein verunreinigter überschmolzener Ester vorgelegen hat und nicht eine stereoisomere Modification des oben beschriebenen, festen Esters. Dies wird auch in gewissem Sinne bestätigt durch das Verseifungsprodukt. Beide Ester, sowohl der feste als auch der flüssige lieferten bei der Verseifung ein und dieselbe Säure und nicht, wie man das bei stereoisomeren Formen hätte wohl erwarten dürfen, Säuren mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften.

α-Naphtylsulfon-n-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O = CH_3.CH_2.CH.(SO_2C_{10}H_7).COOH + H_2O$. Die Säure bildet sich sehr glatt bei der Verseifung des obigen Esters. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie ein Krystallpulver vom Schmelzp. 82°. Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, schwer löslich in heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,1603 Grm. Substanz (lufttrocken) gaben 0,3307 Grm. CO_2, entsprechend 0,090191 Grm. C = 56,26 % C und 0,0738 Grm. H_2O, entsprechend 0,0082 Grm. H = 5,11 % H.

II. 0,1158 Grm. Substanz gaben 0,2404 Grm. CO_2, entsprechend 0,06556 Grm. C = 56,61 % C und 0,0552 Grm. H_2O, entspr. 0,006133 Grm. H = 5,29 % H.

Die in lufttrocknem Zustande analysirte Säure enthielt Krystallwasser und entspricht somit der Formel $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4+H_2O$:	Gefunden: I.	II.
56,75 % C	56,26 %	56,61 % C
5,40 „ H	5,11 „	5,29 „ H.

Eine Wasserbestimmung bestätigte die obige Formel.

Analyse:

0,2733 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, verloren 0,0161 Grm. H_2O = 5,89 % H_2O.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
6,07 % H_2O	5,89 % H_2O.

Die bei 105° getrocknete Säure wurde gleichfalls analysirt und ergab nachstehende Werthe.

Analyse:

0,2572 Grm. Substanz gaben 0,5074 Grm. CO_2, entspr. 0,1555 Grm. C = 60,48 % C und 0,1152 Grm. H_2O, entspr. 0,0128 Grm. H = 4,97 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4$:	Gefunden:
60,43 % C	60,48 % C
5,04 „ H	4,97 „ H.

Salze: Natriumsalz. Dasselbe bildet eine syrupöse Flüssigkeit.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 3H_2O$. Krystalle, die leicht verwittern.

Analysen:

I. 0,6245 Grm. Substanz gaben bei 110° an Wasser ab 0,0373 Grm. H_2O = 5,97 % H_2O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1924 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01131 Grm. Ba = 18,11 % Ba.

II. 0,3442 Grm. Substanz gaben beim Trocknen 0,0220 Grm. Wasser ab = 6,39 % H_2O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1060 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,062326 Grm. Ba = 18,11 % Ba.

Der Krystallwassergehalt liegt zwischen 2 und 3 Mol. Wasser, spricht aber für ein Salz mit 3 Mol. Wasser. Das Minus an Wasser erklärt sich wohl durch eine partielle Verwitterung des Salzes. Der Baryumgehalt spricht gleichfalls für ein Salz mit 3 Mol. Wasser.

Berechnet auf die Formeln		Gefunden:	
$(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 2H_2O$:	$(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 3H_2O$:	I.	II.
H_2O = 4,95 %	H_2O = 7,14 %	5,97 %	6,39 % H_2O
Ba = 18,84 „	Ba = 18,38 „	18,11 „	18,11 „ Ba.

β-Naphtylsulfon-n-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{18}SO_4 = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wurde ganz analog dem α-Ester dargestellt. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 63°—64°. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1536 Grm. Substanz gaben 0,3531 Grm. CO_2, entsprechend 0,0963 Grm. C = 62,69 % C und 0,0775 Grm. H_2O, entspr. 0,00861 Grm. H = 5,61 % H.

II. 0,1468 Grm. Substanz gaben 0,3373 Grm. CO_2, entsprechend 0,09199 Grm. C = 62,66 % C und 0,0770 Grm. H_2O, entspr. 0,00855 Grm. H = 5,82 % H.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
62,75 % C	62,69 %	62,66 % C
5,88 „ H	5,61 „	5,82 „ H.

β-Naphtylsulfon-n-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_7H_7)COOH + H_2O$. Durch Verseifung des Esters erhält man die Säure zunächst als Oel, das beim längeren Stehen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 110°, die in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester und viel heissem Wasser löslich sind. Aus nicht verdünntem Alkohol oder Eisessig wurde bei Krystallisationsversuchen die Säure immer nur als Oel erhalten.

Analysen:

I. 0,1421 Grm. Substanz gaben 0,2969 Grm. CO_2, entsprechend 0,089727 Grm. C = 56,98 % C und 0,0650 Grm. H_2O, entspr. 0,00722 Grm. H = 5,08 % H.

II. 0,1942 Grm. Substanz gaben 0,4057 Grm. CO_2, entspechend 0,11064 Grm. C = 56,97 % C und 0,0934 Grm. H_2O, entspr. 0,01037 Grm. H = 5,34 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4+H_2O$:	Gefunden: I.	II.
56,75 % C	56,98 %	56,97 % C
5,40 „ H	5,08 „	5,34 „ H.

Eine Wasserbestimmung ergab folgenden Werth.

Analyse:

0,1942 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0120 Grm. = 6,18 %. Die obige Formel verlangt 6,07 % H_2O. Ueberdies wurde noch eine Analyse mit der getrockneten Säure ausgeführt. Dieselbe ergab C = 60,37 %, H = 4,89 %, während die wasserfreie Säure 60,43 % C und 5,04 % H fordert.

Salze: Natriumsalz. Dasselbe bildet eine syrupöse, in Wasser leicht lösliche Substanz.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba + 3H_2O$. Bildet ein in heissem Wasser lösliches Pulver, unter dem Mikroskop erscheint das Pulver aus kleinen Prismen bestehend.

Analyse:

0,5322 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0386 Grm. = 7,13 % H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1702 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,100074 Grm. Ba = 18,80 % Ba.

Berechnet auf die Formel $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba+3H_2O$:	Gefunden:
7,14 % H_2O	7,13 % H_2O
18,38 „ Ba	18,80 „ Ba.

Sulfonirte Isobuttersäuren.

Dieselben wurden durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf bromirte Isobuttersäure und nachherige Verseifung des bei dieser Reaction resultirenden Esters gewonnen.

Phenylsulfonisobuttersäureäthylester, $C_{12}H_{16}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$. Wird durch 30stündiges Erhitzen von benzolsulfinsaurem Salz und α-Bromisobuttersäureester gewonnen. Die Ausbeute war hier geringer als bei dem sulfonirten Normalbuttersäureester, kann aber dadurch, dass man die obengenannten Componenten im Rohr 2 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt, bis nahezu 96 % der Theorie gesteigert werden. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Krystalle vom Schmelzp. 38°—39°. Er ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1646 Grm. Substanz gaben 0,3381 Grm. CO_2, entsprechend 0,0921 Grm. C = 56,02 % C und 0,0926 Grm. H_2O, entspr. 0,01029 Grm. H = 6,25 % H.

II. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,3701 Grm. CO_2, entsprechend 0,10094 Grm. C = 56,07 % und 0,1070 Grm. H_2O, entspr. 0,0118 Grm. H = 6,61 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{16}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
56,25 % C	56,02 %	56,07 % C
6,25 „ H	6,25 „	6,61 „ H.

Phenylsulfonisobuttersäure, $C_{10}H_{12}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COOH$. Die Säure bildet sich bei der Verseifung des vorgenannten Esters mit alkoholischer Kalilauge. Die

Verseifung erfolgt hierbei viel träger als bei dem sulfonirten Normalbuttersäureester.[1])

Analyse:

0,1785 Grm. Substanz gaben 0,3435 Grm. CO_2, entspr. 0,09368 Grm. C = 52,48 % C und 0,0860 Grm. H_2O, entsprechend 0,00955 Grm. H = 5,38 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{12}SO_4$:	Gefunden:
52,63 % C	52,48 % C
5,26 „ H	5,38 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{10}H_{11}SO_4Na + 3H_2O$. Beim Neutralisiren der obigen Säure mit Soda gewonnen. Scheidet sich aus einer heissen, nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen durchsichtigen Nadeln ab.

Analyse:

0,8035 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° an Wasser ab 0,1423 Grm. = 17,71 % H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1913 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,06197 Grm. Na = 7,71 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}SO_4Na+3H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 17,76 %	17,71 % H_2O
Na = 7,56 „	7,71 „ Na.

Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ba$. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in feinen weissen Blättchen ab.

Analysen:

0,6800 Grm. Subst. gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2672 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01571 Grm. Ba = 23,10 % Ba.

Berechnet auf die Formel $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ba$:	Gefunden:
23,18 % Ba	23,10 % Ba.

p-Tolylsulfon-isobuttersäureäthylester, $C_{13}H_{18}SO_4 = (CH_3)C(SO_2C_7H_7)COOC_2H_5$. Wird erhalten, wenn man p-toluolsulfinsaures Salz und α-Bromisobuttersäureester im geschlossenen Rohre auf 140°—150° erhitzt. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Krystalle

---

[1]) Während 10 Grm. Phenylsulfon-n-buttersäureester in etwa 5 Min. verseift waren, war zur Verseifung einer gleichen Menge des Phenylsulfonisobuttersäureesters etwa 8—9stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig.

vom Schmelzp. 79°—80°. Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,2690 Grm. Substanz gaben 0,5698 Grm. CO_2, entspr. 0,1554 Grm. C = 57,77 % C und 0,1585 Grm. H_2O, entsprechend 0,01761 Grm. H = 6,54 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{18}SO_4$:	Gefunden:
57,78 % O	57,77 % C
6,67 „ H	6,54 „ H.

p-Tolylsulfon-iso-buttersäure, $C_{11}H_{14}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_7H_7)COOH$. Wurde durch Verseifen des obigen Esters mit alkoholischem Kali gewonnen. Weisser, krystallinischer Körper (aus Alkohol). Schmelzp. 124°—125°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Wasser.

Analyse:

0,2010 Grm. Substanz gaben 0,4008 Grm. CO_2, entspr. 0,10931 Grm. C = 54,38 % C und 0,1077 Grm. H_2O, entsprechend 0,01196 Grm. H = 5,72 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{14}SO_4$:	Gefunden:
54,55 % C	54,38 % C
5,79 „ H	5,72 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{11}H_{13}SO_4Na$. Das Salz bildet mikroskopisch kleine Prismen. In Wasser ist es löslich.

Analysen:

I. 0,6980 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1884 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,06103 Grm. Na = 8,74 % Na.

II. 0,7112 Grm. Substanz gaben 0,1985 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,064303 Grm. Na = 9,04 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}SO_4Na$:	Gefunden: I.	II.
8,71 % Na	8,74 %	9,04 % Na.

Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}SO_4)_2Ba$. Bildet feine, verfilzte Nadeln, aus Wasser krystallisirt.

Analyse:

0,7270 Grm. Substanz gaben 0,2746 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,016146 Grm. Ba = 22,20 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{26}S_2O_8Ba$:	Gefunden:
22,13 % Ba	22,2 % Ba.

α-Naphtylsulfon-iso-buttersäureester, $C_{16}H_{18}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wird analog den obigen Estern durch Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohre gewonnen. Aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Ester Krystalle vom Schmelzp. 90°. Er ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester löslich, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1987 Grm. Substanz gaben 0,4564 Grm. CO_2, entspr. 0,12447 Grm. C = 62,64 % C und 0,1011 Grm. H_2O, entsprechend 0,01123 Grm. H = 5,66 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}SO_4$:	Gefunden:
62,75 % C	62,64 % C.
5,88 „ H	5,66 „ H.

α-Naphtylsulfon-iso-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COOH$. Zur Gewinnung dieser Säure wurde der vorgenannte Ester mit alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung erfolgte langsam, 10 Grm. Ester mussten ca. 8 bis 9 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Kali erhitzt werden, bis vollständige Verseifung eingetreten war. Die freie Säure, aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet ein weisses Krystallpulver vom Schmelzp. 183°—184°. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester und viel heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,2106 Grm. Substanz gaben 0,4662 Grm. CO_2, entsprechend 0,12714 Grm. C = 60,37 % C und 0,0920 Grm. H_2O, entspr. 0,01022 Grm. H = 4,85 % H.

II. 0,2012 Grm. Substanz gaben 0,4449 Grm. CO_2, entsprechend 0,12133 Grm. C = 60,30 % C und 0,0888 Grm. H_2O, entspr. 0,009866 Grm. H = 4,90 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
60,43 % C	60,37 %	60,31 % C
5,04 „ H	4,85 „	4,90 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{14}H_{13}SO_4Na$. Dasselbe wird beim Einengen der wässrigen Lösung in derben Krusten gewonnen.

Analyse:

0,4405 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1022 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,03311 Grm. Na = 7,52 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}SO_4Na$:	Gefunden:
7,66 % Na	7,52 % Na.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba$. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es mikroskopisch feine Nädelchen.

Analyse:

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,0560 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03292 Grm. Ba = 19,76 % Ba.

Berechnet auf die Formel $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba$:	Gefunden:
19,82 % Ba	19,76 % Ba.

β-Naphtylsulfon-iso-buttersäureäthylester, $C_{16}H_{18}SO_4 = (CH_3)_2C.(SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$. Wurde analog der α-Verbindung durch Erhitzen der Componenten unter Druck gewonnen. Aus Alkohol gereinigt, bildet der Ester schwach gelbgrün gefärbte Krystalle[1]), die bei 63°—64° schmelzen. In Alkohol, Aether und Eisessig ist der Ester löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Analysen:

I. 0,1568 Grm. Substanz gaben 0,3617 Grm. CO_2, entsprechend 0,09864 Grm. C = 62,91 % C und 0,0781 Grm. H_2O, entspr. 0,00867 Grm. H = 5,53 % H.

II. 0,1668 Grm. Substanz gaben 0,3842 Grm. CO_2, entsprechend 0,10478 Grm. C = 62,82 % C und 0,0886 Grm. H_2O, entspr. 0,009844 Grm H = 5,90 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}SO_4$:	Gefunden: I.	II.
62,74 % C	62,91 %	62,82 % C
5,88 „ H	5,53 „	5,90 „ H.

β-Naphtylsulfon-iso-buttersäure, $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3)_2C.(SO_2C_{10}H_7)COOH$. Durch Verseifen des entsprechenden Esters gewonnen, bildet dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 170°. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und viel heissem Wasser.

Analyse:

0,2275 Grm. Substanz gaben 0,5034 Grm. CO_2, entspr. 0,13729 Grm. C = 60,34 % C und 0,0994 Grm. H_2O, entsprechend 0,01104 Grm. H = 4,85 % H.

[1]) Beim Liegen dieses Esters tritt ebenso wie bei der analogen α-Verbindung eine Färbung desselben auf.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}SO_4$:	Gefunden:
60,43 % C	60,34 % C
5,04 „ H	4,85 „ H.

Salze: Natriumsalz, $C_{14}H_{13}SO_4Na$. Derbe Krusten, nur wenig krystallinisches Aeussere zeigend.

Analyse:

0,4789 Grm. Substanz gaben 0,1143 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0370267 Grm. Na = 7,73 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}SO_4Na$:	Gefunden:
7,66 % Na	7,73 % Na.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba$. Bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, feine weisse Nadeln.

Analyse:

0,2635 Grm. Substanz gaben 0,0874 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,05139 Grm. Ba = 19,50 % Ba.

Berechnet auf die Formel $(C_{14}H_{13}SO_4)_2Ba$:	Gefunden:
19,82 % Ba	19,50 % Ba.

Spaltungsversuche der sulfonirten Buttersäuren.

Schon A. Rössing[1]) hat auf die Analogien zwischen den sulfonirten Fettsäuren und den Ketonsäuren hingewiesen. Er hat bereits an der Phenyl- und Tolylsulfonessigsäure bezw. Propionsäure die Spaltbarkeit derselben durch Alkalien nachgewiesen und ist auf diese Weise zu Sulfonen als Spaltungsprodukten gelangt. Ueber die Spaltungsversuche, die wir mit den oben angeführten sulfonirten Fettsäuren ausgeführt haben, soll im Nachstehenden berichtet werden.

Dunstet man die Lösung des Natriumsalzes der Phenylsulfon-n-buttersäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke ein und erhitzt dann den Rückstand im Luftbade auf 110°, so ist nur noch ein Teil des Rückstandes nach dem Erhitzen in Wasser löslich; der in Wasser unlösliche Anteil bestand aus einem bei 45° schmelzenden Produkte und erwies sich als das von R. Otto[2]) bereits beschriebene Normal-

[1]) A. Rössing, dies. Journ. [2] **41**, 369.
[2]) R. Otto, Ber. **21**, 998.

propylphenylsulfon, dessen Bildung aus folgender Gleichung ersichtlich wird:

$$CH_3 . CH_2 . CH(SO_2C_6H_5)COOH = CO_2 + (CH_3 . CH_2 . CH_2)SO_2 . C_6H_5.$$

Das Normalpropyl-p-tolylsulfon[1]) erhält man, wenn das Natriumsalz der p-Tolylsulfon-n-buttersäure in analoger Weise behandelt wird. Dasselbe bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 53°.

Als α-naphtylsulfon-n-buttersaures Natrium im Luftbade auf 115° erhitzt wurde, trat glatt die Sulfonspaltung ein, schneller verläuft sie allerdings bei Anwesenheit von freiem Alkali. Das bisher noch nicht beschriebene Sulfon, das Normalpropyl-α-naphtylsulfon, $C_3H_7SO_2C_{10}H_7$, bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, langgestreckte Prismen mit schräger Endfläche, die einzelnen Prismen zu Büscheln angeordnet. Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 67°—68°. Die nachstehende Analyse spricht für das vorgenannte Sulfon.

Analyse:

0,1951 Grm. Subst. gaben 0,4765 Grm. CO_2, entspr. 0,12995 Grm. C = 66,61 % C und 0,1027 Grm. H_2O, entspr. 0,01141 Grm. H = 5,85 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
66,66 % C	66,61 % C
5,98 „ H	5,85 „ H.

Bei der Spaltung des β-naphtylsulfon-n-buttersauren Natriums erhält man das Normalpropyl-β-naphtylsulfon, $C_{13}H_{14}SO_2$. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn feine weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 73°. Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1371 Grm. Substanz gaben 0,3553 Grm. CO_2, entspr. 0,09144 Grm. C = 66,70 % C und 0,0721 Grm. H_2O, entspr. 0,00801 Grm. H = 5,84 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
66,66 % C	66,70 % C
5,98 „ H	5,84 „ H.

[1]) R. Otto, dies. Journ. [2] 40, 562.

Als nun die Natriumsalze der sulfonirten Isobuttersäuren in derselben Weise behufs Sulfonspaltung behandelt wurden, wie die Salze der sulfonirten Normalbuttersäuren, trat keine Spaltung ein. Dieselbe erfolgte erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Aetzkali und unter Druck. Wir haben daher, um eine Spaltung zu erzielen, die Lösung der Natriumsalze bei Gegenwart von freiem Aetzkali im geschlossenen Rohre auf 170° erhitzt. Auf diese Weise behandelt, liefert das Natriumsalz der Phenylsulfonisobuttersäure das Isopropylphenylsulfon, $(CH_3)_2CH.SO_2.C_6H_5$. Dasselbe ist bereits bekannt und bildet ein Oel.[1]) Dass in diesem Oele das vermuthete Sulfon vorliegt, bestätigt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,1772 Grm. Subst. gaben 0,3812 Grm. CO_2, entspr. 0,103963 Grm. C = 58,67 % C und 0,1056 Grm. H_2O, entspr. 0,01173 Grm. H. = 6,62 % H.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{12}SO_2$:	Gefunden:
58,70 % C	58,66 % C
6,52 „ H	6,62 „ H.

Aus dem p-tolylsulfon-isobuttersaurem Natrium entsteht bei der Spaltung mit Aetzalkalien das Isopropyl-p-tolylsulfon, $(CH_3)_2CH.SO_2.C_7H_7$. Anfangs ölig erhalten, aus Aetherlösung in Prismen gewonnen. Schmelzp. 80°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

0,2257 Grm. Subst. gaben 0,4992 Grm. CO_2, entspr. 0,13614 Grm. C = 60,32 % C und 0,1677 Grm. H_2O., entspr. 0,01863 Grm. H = 8,25 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
60,61 % C	60,32 % C
7,07 „ H	8,25 „ H.

Bei der Spaltung des α-naphtylsulfon-iso-buttersauren Natriums mit Aetzalkali wurde das Isopropyl-α-naphtylsulfon, $(CH_3)_2CH.SO_2.C_{10}H_7$, zunächst als Oel erhalten. Dasselbe erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es prismatische Krystalle, schwach gelb gefärbt, vom Schmelzp. 52°.

---

[1]) R. Otto, Ber. 21, 998.

Das entsprechende Isopropyl-β-naphtylsulfon, in analoger Weise dargestellt, bildet Krystalle vom Schmelzp. 73°. In Aether, Alkohol und Eisessig ist das Sulfon löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Die nachstehende Analyse bestätigt die Zusammensetzung des Sulfons gemäss der Formel $C_3H_7SO_2C_{10}H_7$.

Analyse:

0,1343 Grm. Substanz gaben 0,3289 Grm. CO_2, entspr. 0,0897 Grm. C = 66,79 % C und 0,692 Grm. H_2O, entspr. 0,00769 Grm. H = 5,72 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
66,66 % C	66,79 % C
5,98 „ H	5,72 „ H.

Einwirkung von Brom auf die sulfonirten Buttersäuren und auf deren Ester.

R. Otto[1]) hat nachgewiesen, dass Halogen auf sulfonirte Essigsäure spaltend wirkt, während man, ohne dass eine Sulfonspaltung eintritt, 1 At. Halogen in sulfonirte Propionsäure einführen kann. Allerdings sind die Halogensubstitute dieser sulfonirten Propionsäuren wenig beständig und zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und ein halogensubstituirtes Sulfon. Wir haben nun an den sulfonirten Buttersäuren sowie deren Estern das Verhalten des Broms (2 Mol.) studirt und sind hierbei zu nachstehenden Ergebnissen gelangt.

Phenylsulfon-n-buttersäure und Brom. 2,5 Grm. Säure und 3,5 Grm. Brom wurden mit Wasser im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, nachdem eine Bromirung in der Kälte nicht stattgefunden hatte. Nach 8-stündigem Erhitzen war die Bromfärbung verschwunden, am Boden des Gefässes hatte sich das schwach gelb gefärbte Reactionsprodukt abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit stark sauer reagirte. Nach dem Sammeln wurde das Reactionsprodukt gewaschen und schliesslich aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten beiden Fractionen lieferten feine weisse, federförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 77°—78°. Dieselben waren bromhaltig und in Soda

[1]) R. Otto, dies. Journ. [2] 40, 506.

unlöslich. Die dritte Fraction ergab nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein Produkt von demselben Schmelzpunkte. Sprach schon die Unlöslichkeit in Soda dafür, dass eine Säure nicht vorliegen konnte, so bestätigten es andererseits auch die Analysen.

Analysen:

I. 0,1637 Grm. Substanz gaben 0,2452 Grm. CO_2, entsprechend 0,06687 Grm. C = 40,85 % C und 0,0643 Grm. H_2O, entspr. 0,00714 Grm. H = 4,36 % H.

II. 0,1584 Grm. Substanz gaben 0,2360 Grm CO_2, entsprechend 0,06436 Grm. C = 40,63 % C und 0,0624 Grm. H_2O, entspr. 0,00693 Grm. H = 4,36 % H.

III. 0,3649 Grm. Substanz gaben 0,2652 Grm. AgBr, entsprechend 0,11285 Grm. Br = 30,92 % Br.

IV. 0,3911 Grm. Substanz gaben 0,2811 Grm. AgBr, entsprechend 0,11961 Grm. Br = 30,58 % Br.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:			
$C_9H_{11}BrSO_2$	I.	II.	III.	IV.
41,06 % C	40,85	40,63	—	—
4,19 „ H	4,36	4,36	—	—
30,41 „ Br	—	—	30,92	30,58.

Die vorstehenden Analysen stimmen aber auf ein Monobromnormalpropylsulfon, $CH_3.CH_2.CHBr.SO_2C_6H_5$. Es war also hier eine Sulfonspaltung eingetreten. Als wir das Filtrat der dritten Fraction, das ein Oel abschied, mehrere Tage stehen liessen, war dasselbe mit Krystallen durchsetzt und reagirte stark sauer. Bei der Behandlung desselben mit Soda ging ein Theil davon in Lösung, der in Soda unlösliche Antheil erwies sich nach der Reinigung als das vorerwähnte bromirte Sulfon. Aus der Sodalösung schied Salzsäure ein Oel wieder ab, dessen Menge zur Analyse nicht ausreichte, dessen Menge jedoch ausreichend war, um, vorausgesetzt, dass in diesem Oele ein Bromsubstitut der Phenylsulfonnormalbuttersäure vorlag, bei der Spaltung eine zur Schmelzpunktsbestimmung genügende Krystallmenge zu erzielen. Eine Spaltung ergab dann auch, wie man annehmen durfte, aus dem Oele das Monobromnormalpropylsulfon vom Schmelzp. 77°—78°. Es scheint nach alledem eine bromirte Phenylsulfonnormalbuttersäure existenzfähig, wenn auch nicht gerade sehr beständig zu sein. Als wir nämlich Phenylsulfonnormalbutter-

säure und Brom bei Ausschluss von Wasser auf 100° erwärmten, war die oben erwähnte Sulfonspaltung nicht eingetreten. Nach 12stündigem Erhitzen von 2,5 Grm. Säure und 3,5 Grm. Brom im Rohr auf 100° enthielt das Rohr neben viel Bromwasserstoff ein festes Reactionsprodukt. Dasselbe wurde fein zerrieben, zur Entfernung des Broms und des Bromwasserstoffs auf dem Wasserbade in einer Schale erwärmt und schliesslich mehrere Tage im Exsiccator über Kalk aufgestellt. Die so gewonnene Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäure bildet ein Pulver vom Schmelzp. 114°—115°, ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Aus Aether erhält man sie Anfangs als Oel, das beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Kohlensäure und Monobrompropylphenylsulfon gespalten. Dass in dem durch Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonnormalbuttersäure bei Abwesenheit von Wasser resultirenden Reactionsprodukte die Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäure vorgelegen, bestätigt die nachstehende Analyse.

Analyse:

0,4595 Grm. Substanz gaben 0,2792 Grm. AgBr, entsprechend 0,11881 Grm. Br = 25,85 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}BrSO_4$:	Gefunden:
26,06 % Br	25,85 % Br.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 4,2 Grm. Brom wurden im geschlossenen Rohre 16 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres und Beseitigung des bei dem Processe gebildeten Bromwasserstoffs wurde der dickflüssige, braungefärbte Rohrinhalt in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Beseitigung von freiem Brom mit Quecksilber geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, das beim Reiben mit dem Glasstabe fest wird. Der Schmelzpunkt des festen Produkts liegt bei 78°—79°.

Dass in dem angeführten Produkte eine monobromirte p-Tolylsulfonnormalbuttersäure vorliegt, geht aus der nachstehenden Analyse hervor.

Analyse:

0,3714 Grm. Substanz gaben 0,2148 Grm. AgBr, entsprechend 0,09141 Grm. Br = 24,62 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}BrSO_4$:	Gefunden:
24,92 % Br	24,62 % Br.

Die p-Tolylsulfonmonobromnormalbuttersäure löst sich in kohlensaurem Natrium klar auf. Erwärmt man jedoch diese Lösung, so wird ein in Soda unlöslicher Körper abgeschieden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glasglänzende Krystalle vom Schmelzp. 93°—94° darstellt, und wie aus der folgenden Analyse ersichtlich wird, das Monobromnormalpropyltolylsulfon $CH_3CH_2.CHBr.SO_2C_7H_7$ darstellt.

Analysen:

I. 0,3798 Grm. Substanz gaben 0,2554 Grm. AgBr, entsprechend 0,10868 Grm. Br = 28,61 % Br.

II. 0,4342 Grm. Substanz gaben 0,2934 Grm. AgBr, entsprechend 0,12485 Grm. Br = 28,75 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{13}BrSO_2$:	Gefunden: I.	II.
28,88 % Br	28,61 %	28,75 % Br.

Das vorgenannte Sulfon ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich und entsteht auch direct, wenn man die p-Tolylsulfonnormalbuttersäure mit Brom bei Anwesenheit von Wasser behandelt.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 4 Grm. Brom wurden 8 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein, indem unter Erwärmung der Rohrinhalt sich verflüssigte. Der Rohrinhalt wurde in der oben angedeuteten Weise von Brom und Bromwasserstoff befreit. Es resultirte schliesslich ein gelb gefärbtes Oel, das durch Reiben fest wurde. Alle Versuche, diesen Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, waren erfolglos. Bei 190° schmilzt das Produkt unter Bräunung.

Analyse:

0,3338 Grm. Substanz gaben 0,2869 Grm. AgBr, entsprechend 0,12208 Grm. Br = 36,57 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,57 % Br.

Wie aus der vorstehenden Analyse zu ersehen, sind bei der Bromirung der α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure 2 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt worden. Nach den üblichen Erfahrungen pflegt aber bei directer Halogenisirung bei gesättigten Fettsäuren immer der Wasserstoff am α-Kohlenstoffatom substituirt zu werden. In unserem gegebenen Falle ist aber nur ein Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom verfügbar, es ist mithin daher die Annahme vielleicht nicht ganz unberechtigt, dass das zweite Bromatom substituirend auf den Naphtalinkern eingewirkt hat. Wir haben die Stellungsfrage der beiden Bromatome nicht entscheiden können, da einerseits die Materialmengen zu unseren Versuchen nicht ausreichten, andererseits eine mit der Lösung der bromirten Säure in Soda durch Kochen ausgeführte Spaltung nur harzige Schmieren lieferte, deren Analysenresultate keinen Aufschluss ergaben.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Brom. Die Einwirkung des Broms und die Reinigung des Reactionsproduktes wurde ganz analog den Angaben, die wir bei der α-Säure gemacht haben, ausgeführt. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man die bromirte Säure schliesslich als gelbes Oel, das beim Reiben fest wird und bei 148° unter Zersetzung und vorherigem Zusammensintern schmilzt. Dass auch hier, analog der α-Verbindung, eine dibromirte Naphtylsulfonnormalbuttersäure entstanden ist, bestätigt die nachstehende Analyse

Analyse:

0,4248 Grm. Substanz gaben 0,3670 Grm. AgBr, entsprechend 0,15617 Grm. Br = 36,76 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,76 % Br.

Auch hier entstand beim Kochen der Natronsalzlösung der bromirten Säure ein in Soda unlösliches Harz, dessen weitere Untersuchung unterblieb.

Phenylsulfonisobuttersäure und Brom. 5 Grm. Säure und 6,3 Grm. Brom wurden mit Wasser im Kolben 10 Stunden lang erhitzt, bei einem zweiten Versuche im geschlossenen Rohre; in beiden Fällen konnte nur die unveränderte

Säure zurückgewonnen werden. Es war also keine Bromirung eingetreten.

p-Tolylsulfonisobuttersäure und Brom. Unter gewöhnlichem Druck wirkt das Brom nicht auf die Säure ein. Es wurde schliesslich eine Umsetzung erzielt, als die Agentien 20 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt wurden. Die Reinigung geschah in der üblichen Weise. Es resultirte schliesslich ein Oel, das nach mehrtägigem Stehen fest wurde.

Analyse:

0,4267 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. AgBr, entspr. 0,10787 Grm. Br = 25,24 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}BrSO_4$:	Gefunden:
24,92 % Br	25,24 % Br.

Die so entstandene monobromirte p-Tolylsulfonisobuttersäure bildet ein weisses, amorphes Pulver, das unter vorheriger Färbung bei 103°—104° schmilzt. Löst man die bromirte Säure in kohlensaurem Natrium und erhitzt dann diese Lösung, so tritt keine Spaltung, wenigstens nicht die Abscheidung eines in Soda unlöslichen Produkts ein. Ueber die Constitutionsformel dieser bromirten Säure können wir vorläufig nichts Bestimmtes angeben, nur ist wohl anzunehmen, dass, nachdem das Brom unter keiner Bedingung auf die Phenylsulfonisobuttersäure eingewirkt hat, die Substitution des Broms wohl im Tolyl stattgefunden hat und vielleicht in der bromirten Säure eine Säure von der Formel $(CH_3)_2C.(C_6H_4.CH_2Br)COOH$ vorliegen könnte.

α-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom. 3 Grm. der Säure und 3,6 Grm. Brom wurden im Rohre 14 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es trat allerdings schon beim Uebergiessen der Säure mit Brom unter Erwärmung Verflüssigung der Säure ein. Das feste Reactionsprodukt wurde nach dem Zerreiben durch Erwärmung auf dem Wasserbade von anhaftendem Brom und Bromwasserstoff befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die bromirte Säure in Form von hellgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 187°.

Analyse:

0,4954 Grm. Substanz gaben 0,4268 Grm. AgBr, entsprechend 0,18162 Grm. Br = 36,66% Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,66 % Br.

Es ist auch hier eine dibromirte Säure entstanden, deren Constitutionsformel vielleicht die folgende sein könnte $(CH_3)_2C.(C_{10}H_5Br_2SO_2).COOH$. Beim Kochen der Natriumsalzlösung der bromirten Säure tritt kein Zerfall, d. h. keine Abscheidung eines unlöslichen Produkts ein.

β-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom. Die Bromirung wurde durch Erhitzen der Agentien im Rohr auf 100° erreicht. Das feste Reactionsprodukt ergab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbgefärbte Blättchen vom Schmelzp. 195°.

Auch hier ist, wie aus der nachstehenden Analyse zu ersehen, eine dibromirte Naphtylsulfonisobuttersäure entstanden, der vermuthlich eine analoge Constitutionsformel zukommen wird wie der α-Verbindung.

Analyse:

0,4724 Grm. Substanz gaben 0,4088 Grm. AgBr, entsprechend 0,17395 Grm. Br = 36,80 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,80 % Br.

Auch hier tritt beim Kochen der Natriumsalzlösung der bromirten Säure kein Zerfall ein.

Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Die Einwirkung des Broms auf den Ester erfolgte im Rohr bei 100°. Das Rohr wurde wiederholt geöffnet und der gebildete Bromwasserstoff abgelassen. Das Reactionsprodukt bildete eine rothbraune, beim Ausgiessen erstarrende Flüssigkeit. Die Krystallmasse war von Oel durchtränkt und wurde durch Aufstreichen auf eine poröse Platte nach Möglichkeit davon befreit. Als dann der feste Körper umkrystallisirt wurde, ergab sich ein Oel, das erst nach längerem Stehen wieder erstarrte.

Analyse:

0,4496 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. AgBr, entsprechend 0,10774 Grm. Br = 23,96 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{15}BrSO_4$:	Gefunden:
23,88 % Br	23,96 % Br.

Es liegt also hier ein Phenylsulfonmonobromnormalbuttersäureäthylester von der Formel $CH_3.CH_2.CBr.(SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$ vor. Beim Umkrystallisiren des Esters aus verdünntem Alkohol trat in Folge des Wassergehalts des Alkohols Verseifung ein. Auf Zusatz von Wasser schied sich in diesem Falle ein bromhaltiges, in Soda vollkommen lösliches Oel ab. Aus der Sodalösung konnte durch Mineralsäure die bromirte Phenylsulfonnormalbuttersäure abgeschieden werden, die durch ihren Schmelzp. (115°) erkannt wurde. Aus dieser Säure konnte dann schliesslich durch weitere Spaltung auch noch das Monobrompropylphenylsulfon gewonnen werden.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. 2,5 Grm. des Esters und 3,2 Grm. Brom wurden im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das ölige Reactionsprodukt wurde zwecks Reinigung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Quecksilber zur Entfernung von Brom geschüttelt. Der Bromwasserstoff wurde schliesslich durch längeres Stehen des nach dem Abdunsten des Aethers der ätherischen Lösung resultirenden Oeles über Aetzkalk beseitigt, da durch Waschen mit Wasser leicht eine Verseifung zu befürchten war.

Analyse:

0,3625 Grm. Subst. gaben 0,1767 Grm. AgBr, entspr. 0,07519 Grm. Br = 20,74 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{17}Br.SO_4$:	Gefunden:
22,92 % Br	20,74 % Br.

Die Analyse des obigen Oeles hatte einen zu niederen Bromgehalt geliefert. Da wir annahmen, dass die Zeitdauer der Einwirkung des Broms noch nicht ausreichend gewesen, so haben wir bei der Wiederholung des Bromirungsversuchs die Agentien 16 Stunden lang im Rohr bei 100° auf einander einwirken lassen. Aber nicht zu dem erwarteten bromirten Ester, sondern einfach zu der monobromirten p-Tolylsulfonnormalbuttersäure vom Schmelzp. 78°—79° waren wir gelangt. Es musste daher der gebildete Bromwasserstoff auf den bromirten Ester verseifend eingewirkt haben gemäss der Gleichung:

$$CH_3CH_2.CBr(C_7H_7SO_2)COOC_2H_5 + HBr = C_2H_5Br + CH_3.CH_2.CBr.(SO_2C_7H_7)COOH.$$

Die Bildung von Bromäthyl gab sich auch beim Oeffnen des Rohres an der grüngesäumten Flamme zu erkennen.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Beide Agentien wurden im Rohr 10 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der in Aether aufgenommene Rohrinhalt mit Quecksilber geschüttelt und dann der Aether verdunstet. Es hinterblieb dabei eine harzige, in Soda unter Aufbrausen lösliche Masse. Den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, war unmöglich.

Analyse:

0,3526 Grm. Subst. gaben 0,3052 Grm. AgBr, entspr. 0,12987 Grm. Br = 36,83 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,83 % Br.

Ein dibromirter Ester würde nur 34,48 % Br fordern. Es ist also auch hier durch den Bromwasserstoff der ursprünglich entstandene dibromirte Ester zur dibromirten Naphtylsulfonnormalbuttersäure verseift worden, was überdies noch durch den Schmelzp. (190°) controllirt werden konnte.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom. Die Einwirkung von Brom auf den Ester sowie die Reinigung des resultirenden Reactionsprodukts geschah, wie oben beschrieben. Auch hier konnte kein bromirter Ester erhalten werden, sondern nur eine dibromirte Naphtylsulfonnormalbuttersäure, wie es die nachstehende Analyse beweist.

Analyse:

0,3855 Grm. Subst. gaben 0,3342 Grm. AgBr, entspr. 0,14221 Grm. Br = 36,88 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,88 % Br.

Phenylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. 2,5 Grm. Ester und 3,7 Grm. Brom wurden 16 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war beim Oeffnen der Capillare des Rohrs noch kein Bromwasserstoff wahrzunehmen. Der Rohrinhalt wurde, nachdem er fein zerrieben, mehrere Tage über Aetzkalk aufbewahrt. Das Rohprodukt löste sich unter Aufbrausen und gab nach dem wiederholten Umkrystallisiren einen bromfreien Körper,

der durch seine Krystallform wie auch durch seinen Schmelzp. (141°—142°) als Phenylsulfonisobuttersäure erkannt wurde. Es hatte auch hier die Bromirung des Esters ganz analog der Bromirung der Phenylsulfonisobuttersäure zu einem negativen Resultate geführt.

p-Tolylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. Ester und Brom wurden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 20stündigem Erhitzen war beim Oeffnen des Rohres nur geringer Druck im Rohr. Der flüssige Rohrinhalt wurde in der oben wiederholt angedeuteten Weise gereinigt und ergab schliesslich eine weisse, amorphe, harzähnliche Masse, die durch ihre Löslichkeit in Soda, ihren Schmelzp. (103°—104°), sowie durch die nachstehende Analyse als monobromirte p-Tolylsulfonisobuttersäure erkannt wurde.

Analyse:

0,3886 Grm. Subst. gaben 0,2289 Grm. AgBr, entspr. 0,097404 Grm. Br = 25,06 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}BrSO_4$:	Gefunden:
24,92 % Br	25,06 % Br.

α-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom. Bromirung des Esters und Reinigung des Reactionsprodukts den frühen Versuchen analog ausgeführt. Es entstand auch hier an Stelle des bromirten Esters die bromirte Säure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt sie bei 187°. Schmelzpunkt sowie nachstehende Analyse bestätigen, dass die Bromirung des Esters zu einer dibromirten α-Naphtylsulfonisobuttersäure geführt hat.

Analyse:

0,5036 Grm. Subst. gaben 0,4359 Grm. AgBr, entspr. 0,18549 Grm. Br = 36,67 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$:	Gefunden:
36,69 % Br	36,67 % Br.

β-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester und Brom Auch hier wird nur die dibromirte β-Naphtylsulfonisobuttersäure bei der Bromirung gebildet, da der gleichzeitig beim Bromiren entstehende Bromwasserstoff auf den bromirten Ester verseifend wirkt. Die bromirte Säure besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 195°. Nachstehende

Analyse bestätigt, dass das gewonnene Reactionsprodukt der Formel $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$, welche 36,69 % Br verlangt, entspricht.

Analyse:

0,4920 Grm. Subst. gaben 0,4225 Grm. AgBr, entspr. 0,17979 Grm. Br = 36,56 % Br.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sulfonirten Buttersäuren.

Wie wir schon oben angedeutet haben, hat R. Otto grosse Schwierigkeiten bei Darstellung des Chlorids der Phenylsulfonessigsäure gehabt. Viel glatter verlief die Bildung und die Reinigung der Chloride bei den sulfonirten Buttersäuren. Zur Darstellung dieser Chloride wurden äquivalente Mengen der gut getrockneten Säure und Phosphorpentachlorid in einer Retorte zusammengebracht, die mit einem schräg stehenden Rückflusskühler verbunden war. Um jede Spur von Feuchtigkeit bei der Darstellung der Chloride auszuschliessen, war der Rückflusskühler durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Chlorid und Säure wurden durch Schütteln gemischt. Zuweilen trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein, indem die Masse erst teigig und dann flüssig wurde unter reichlicher Abgabe von Salzsäuregas. Fand eine Einwirkung des Chlorids auf die sulfonirte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, so wurde die Retorte durch ein Oelbad vorsichtig bis zur Reactionstemperatur erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung wurde in dem einen wie in dem anderen Falle das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt, und das rückständige Reactionsprodukt in geeigneter Weise gereinigt.

Phenylsulfonnormalbuttersäurechlorid, $C_{10}H_{11}SO_3Cl = CH_3CH_2CH(SO_2C_6H_5)COCl$. Phenylsulfon-n-buttersäure und Phosphorpentachlorid reagiren auf einander bei 60°, indem lebhafte Salzsäureentwicklung auftritt und die Masse flüssig wird. Beim Nachlassen der Reaction wurde der Retorteninhalt etwa $^1/_2$ Stunde lang noch auf 100° erwärmt und dann das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirt. Das flüssige Reactionsprodukt erstarrt nach mehrstündigem Stehen, wird zwischen Fliesspapier abgepresst und aus gut getrocknetem Benzol umkrystallisirt. Man gewinnt so das obige Chlorid in Krystallen vom Schmelzp. 48°. Die Reinheit des Chlorids ist

aus nachstehenden Analysen ersichtlich. Mit Alkohol liefert das Chlorid den Phenylsulfon-n-buttersäureäthylester (Schmelzp. 60°—61°).

Analysen:

I. 0,6543 Grm. Substanz gaben 0,3909 Grm AgCl, entsprechend 0,09769 Grm. Cl = 14,90 % Cl.

II. 0,2802 Grm. Substanz gaben 0,1654 Grm. AgCl, entsprechend 0,040917 Grm. Cl = 14,60 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{10}H_{11}SO_3Cl$:	I.	II.
14,40 % Cl	14,90 %	14,60 % Cl.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäurechlorid, $C_{11}H_{13}SO_3Cl = CH_3CH_2CH(SO_2C_7H_7).COCl$. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Verarbeitung geschieht in derselben Weise wie bei dem obigen Chlorid. Das Chlorid bildet ein gelbes Oel. Die Reinigung dieses Oeles gelang nicht vollständig, wie die nachstehenden Analysen zeigen, doch darf man aus der Thatsache, dass das Oel mit Alkohol den bei 41° schmelzenden p-Tolylsulfon-n-buttersäureäthylester liefert, annehmen, dass in dem Oele das obige Chlorid, allerdings nicht völlig rein, vorliegt.

Analysen:

I. 0,6033 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. AgCl, entsprechend 0,06395 Grm. Cl = 10,60 % Cl.

II. 0,6993 Grm. Substanz gaben 0,2908 Grm. AgCl, entsprechend 0,07194 Grm. Cl = 10,29 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{11}H_{13}SO_3Cl$:	I.	II.
13,62 %	10,6 %	10,29 %.

α-Naphtylsulfon-n-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl = CH_3.CH_2.CH(SO_2C_{10}H_7)COCl$. Die Reaction zwischen der Säure und Phosphorpentachlorid tritt bei 35°—40° ein. Der vom Phosphoroxychlorid befreite Rückstand wird aus Ligroïn umkrystallisirt und liefert dann das Chlorid in feinen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 81°—82°.

Analyse:

0,1871 Grm. Subst. gaben 0,0875 Grm. AgCl, entspr. 0,02164 Grm. Cl = 11,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{14}H_{13}SO_3Cl$:	
11,97 % Cl	11,58 % Cl.

β-Naphtylsulfon-n-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$. Analog dem vorigen Chlorid gewonnen, bildet es, aus Ligroïn umkrystallisirt, zu Warzen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 77°—78°.

Analyse:

0,2537 Grm. Subst. gaben 0,1246 Grm. AgCl, entspr. 0,030824 Grm. Cl = 12,19 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{14}H_{13}SO_3Cl$:	
11,97 % Cl	12,19 % Cl.

Phenylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{10}H_{11}SO_3Cl = (CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COCl$. Die Umsetzung zwischen Säure und Pentachlorid vollzieht sich bei 80°. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterbleibt ein helles Oel, das nach längerem Stehen hrystallinisch wird. Zur Reinigung wird es nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier aus Benzol umkrystallisirt. Das Chlorid schmilzt dann bei 37°.

Analyse:

0,4205 Grm. Subst. gaben 0,2337 Grm. AgCl, entspr. 0,057814 Grm. Cl = 13,94 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}SO_3Cl$:	Gefunden:
14,40 % C	13,94 % Cl.

p-Tolylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{11}H_{13}SO_3Cl = (CH_3)_2C(SO_2C_7H_7)COCl$. Bildet sich unter den gleichen Bedingungen wie das Phenylsulfonisobuttersäurechlorid. Aus Benzol scheidet sich das Chlorid als Oel ab, das nach längerem Stehen erstarrt. Der Schmelzpunkt des Chlorides liegt zwischen 38° und 42°.

Analyse:

0,3722 Grm. Subst. gaben 0,2011 Grm. AgCl, entspr. 0,049749 Grm. Cl = 13,38 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{13}SO_3Cl$:	Gefunden:
13,62 % Cl	13,38 % Cl.

α-Naphtylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl = (CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7)COCl$. Pentachlorid wirkt auf die Säure erst bei 110° ein. Das Chlorid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn kleine rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 75°—76°.

Analyse:

0,2363 Grm. Subst. gaben 0,1084 Grm. AgCl, entspr. 0,026818 Grm. Cl = 11,35 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$:	Gefunden:
11,97 % Cl	11,35 % Cl.

β-Naphtylsulfon-iso-buttersäurechlorid, $C_{14}H_{13}SO_3Cl$. Die Reactionstemperatur liegt bei 85°. Das Chlorid bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, warzenförmig angeordnete Nädelchen vom Schmelzp. 76°.

Analyse:

0,2149 Grm. Subst. gaben 0,1009 Grm. AgCl, entspr. 0,024961 Grm. Cl = 11,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$:	Gefunden:
11,97 % Cl	11,61 % Cl.

Man sieht aus den angeführten analytischen Daten, dass mit Ausnahme des p-Tolylsulfonnormalbuttersäurechlorids alle Chloride sich leicht und glatt bilden, und ihre Reinigung keine Schwierigkeiten bietet.

Ueber einen wichtigen Bestandtheil des Orangenblüthenöls (Neroliöl) *Citrus bigaradia Risso;*

von

Heinrich Walbaum.

Durch eine von anderer Seite erfolgte Patentanmeldung sehe ich mich veranlasst, die Resultate einer Untersuchung über das Orangenblüthenöl der Oeffentlichkeit zu übergeben. Die Untersuchung, welche im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. ausgeführt wurde und im Anfange des Jahres 1895 zum Abschluss gelangte, führte zur Entdeckung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöle.[1]) Bei längerer Beschäftigung mit dem Orangenblüthenöle machte ich die Beobachtung, dass dasselbe einen stickstoffhaltigen Körper basischer Natur enthielt, welcher dem Oele mit starken Mineralsäuren entzogen werden konnte.

Ich schüttelte daher 3 Kilo französisches Orangenblüthenöl wiederholt mit 30 procent. Schwefelsäure aus, übersättigte die filtrirte saure Lösung mit Soda und gewann auf diese Weise 40 Grm. eines braunen, stark narkotisch riechenden Oeles.

Das Oel war eine stickstoffhaltige Verbindung, die gut krystallisirende Salze und Doppelsalze lieferte.

Das Platindoppelsalz liess sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildete gelbbraune Krystallnadeln.

Die Platinbestimmung gab folgende Werthe:

0,1488 Grm. Substanz enthielten 0,0423 Grm. Pt = 28,36 %
0,1677 Grm. Substanz enthielten 0,0473 Grm. Pt = 28,20 „.

Eine mit dem Platindoppelsalze ausgeführte Methoxylbestimmung lehrte, dass die Verbindung eine Methoxylgruppe enthielt, und zwar wurden 7,72 % OCH_3 gefunden.

0,1920 Grm. gaben 0,1124 Grm. AgJ = 7,72 % OCH_3.

Zur Reinigung der stark braun gefärbten Base wurde sie in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure versetzt und stark abgekühlt. Es krystallisirte das Sulfat aus, das abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisirt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgenden Gehalt an H_2SO_4.

---

[1]) Da es sich zeigte, dass der Methylester der Anthranilsäure, dessen Vorkommen in der Natur noch ganz unbekannt war, technisch werthvolle Eigenschaften besass, so wurde die fabrikmässige Gewinnung desselben in den Betrieb der Firma Schimmel & Co. aufgenommen, und dieser Körper in einer für Parfümeriezwecke geeigneten Form in den Handel gebracht. (Siehe Bericht der Firma vom April 1895, S. 72.) Von einer Publikation der hier mitgetheilten Untersuchung wurde einstweilen abgesehen. Das zur Darstellung des Esters angewendete Verfahren, welches für diese Körpergruppe ein allgemein übliches und bekanntes ist, war nach meiner Ansicht nicht patentfähig und wurde daher nicht zum Patente angemeldet. Zur Wahrung der Priorität schien es indessen rathsam, die Arbeit bei einem Kgl. sächs. Notar amtlich versiegelt niederzulegen. Dies geschah denn auch im Februar 1895 durch Hrn. Justizrath Dr. Lohse in Leipzig.

0,2048 Grm. gaben 0,1911 Grm. $BaSO_4$ = 38,43 % SO_4 = 39,23 % H_2SO_4.
0,1542 Grm. gaben 0,1439 Grm. $BaSO_4$ = 38,45 „ SO_4 = 39,25 „ H_2SO_4.
Berechnet für $C_8H_9NO_2.H_2SO_4$ = 39,35 „ H_2SO_4.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:
0,2078 Grm. gaben 0,010122 Grm. N = 4,86 %.
0,2205 Grm. gaben 0,011080 Grm. N = 5,02 „.
Berechnet für $C_8H_9NO_2H_2SO_4$: N = 5,62 „.

Aus dem Sulfat wurde die Base wieder durch Soda in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und im Vacuum destillirt. Nach dem Verdunsten des Aethers gab die noch nicht destillirte Substanz folgende Analysenzahlen:

0,1514 Grm. gaben { 0,3536 Grm. CO_2 = 63,69 % C
0,0866 Grm. H_2O = 6,35 „ H.

Im Vacuum bei 9 Mm. destillirte sie bei 124°—125° und zeigte die gleiche Zusammensetzung.

1. 0,1700 Grm. gaben { 0,3985 Grm. CO_2 = 63,90 % C
0,0944 Grm. H_2O = 6,17 „ H.
2. 0,1699 Grm. gaben { 0,3956 Grm. CO_2 = 63,51 „ C
0,0940 Grm. H_2O = 6,15 „ H.
3. Stickstoffbestimmung nach Dumas:
0,2626 Grm. gaben 22 Ccm. N = 0,025564 Grm. N.
t = 15°; b = 754 Mm. = 9,73 % N.

Aus den Ergebnissen der Analyse liess sich die empirische Zusammenseszung $C_8H_9NO_2$ ableiten, welche folgenden Gehalt verlangt:

		Gefunden:
An C =	63,58 %	63,51 %
„ H =	5,96 „	6,15 „
„ N =	9,28 „	9,73 „.

Das aus der gereinigten Verbindung dargestellte Platindoppelsalz wurde ebenfalls analysirt.

0,1727 Grm. enthielten 0,0473 Grm. Pt = 27,38 %.
Berechnet für M = 714: Pt = 27,60 „.

Die gereinigte Base war ein farbloses Oel, welches nach längerer Zeit erstarrte und dann den Schmelzp. 25,5° zeigte. Die Krystalle haben eine blaue Fluorescenz. In Wasser ist der Körper wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren mit wundervoller blauer Farbe. Der Geruch des unverdünnten Körpers ist nicht sehr lieblich, aber ganz charakteristisch. Im verdünnten Zustande erinnert der Geruch an den Duft der Orangenblüthe.

Dieselbe Verbindung liess sich auch aus Orangenblüthenöl isoliren, welches von der Firma Schimmel & Co. aus in Salz conservirten Blüten dargestellt war. Trotz der geringen Menge, in welcher dieser Körper im natürlichen Neroliöle enthalten ist — es wurden 1,3 % gewonnen — bildet er doch einen der wichtigsten Bestandtheile des Oeles. Seine Verbreitung beschränkt sich jedoch nicht auf die Orangenblüthe, auch in anderen Blüthenölen findet er sich.

Mit rauchender Salpetersäure entstanden aus demselben bei 126° schmelzende Nitroverbindungen. Salzsäure bewirkte bei 160° Zersetzung unter Bildung eines Harzes, welches mit Natronlauge nach Anilin riechende Tropfen erzeugte. Oxydation mit Permanganat führte zu einer krystallisirenden Säure, die nicht näher untersucht wurde. Die Natur der Verbindung klärte sich auf, als sie mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wurde. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure wurde in reichlicher Ausbeute Anthranilsäure erhalten; sie wurde durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigt und durch das bei 191° schmelzende Chlorhydrat sowie durch den Nachweis von Stickstoff näher charakterisirt.

Aus der Bildung der Anthranilsäure und den übrigen Ergebnissen der Untersuchung ging hervor, dass die Verbindung nichts anderes als der Methylester der Anthranilsäure sein konnte. Es wurde daher zum weiteren Nachweis dieser Ester synthetisch dargestellt.

Die Bildung erfolgt leicht, wenn man die methylalkoholische Lösung der Anthranilsäure mit Salzsäure sättigt oder mit conc. Schwefelsäure kocht und die entstandenen Salze mit Soda zerlegt. Die mit Aether extrahirte Verbindung wurde mit Wasserdampf destillirt, und das erhaltene Oel, welches in der Kälte erstarrt, durch Krystallisation aus Alkohol oder durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Ester besitzt die gleichen Eigenschaften wie die Base aus dem Orangenblüthenöle.

Siedep. 132° bei 14 Mm.; spec. Gew. = 1,168 bei 15°.
Schmelzp. 24°—25°; Erstarrungsp. 24°.

Einmal geschmolzen bleibt er selbst bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig. Beim Erstarren bildet er grosse Krystalle mit gut ausgebildeten Flächen. Die Lösungen fluoresciren blau. Auch im Geruch ist der synthetische Ester mit dem Anthranilsäuremethylester aus dem Orangenblüthenöl vollkommen gleich. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass der Methylester der Anthranilsäure bereits im Jahre 1887 von E. von Meyer und G. Schmidt durch Erhitzen von Isatosäure mit Methylalkohol auf 130° synthetisch dargestellt wurde.[1]) Aus der Veröffentlichung dieser beiden Forscher geht hervor, dass sie die Natur dieser Verbindung, deren Zusammensetzung von ihnen durch eine Analyse belegt wird, klar erkannt haben; doch finden sich über die physikalischen Eigenschaften des Körpers keine näheren Angaben.

Leipzig, den 15. März 1899.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 374.

Studien über Antimonpentasulfid;

von

Otto Klenker.

II. Darstellung der mit „A" bezeichneten Gruppe von Pentasulfiden.

Um für die Darstellung der in dieser Abhandlung verwendeten pentavalenten Antimonverbindungen ein passendes Ausgangsmaterial zu erhalten, ist reines metallisches Antimon durch Zusammenschmelzen mit Schwefel in schwarzes Trisulfid umgewandelt, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser als Antimonoxychlür abgeschieden und schliesslich durch Kochen mit kohlensaurem Natron in Antimonoxyd übergeführt worden.

Für den vorliegenden Zweck wurde dann die Sauerstoffverbindung abermals in Salzsäure gelöst und das Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als rothes, amorphes Trisulfid niedergeschlagen. Versucht man nun — in Befolgung der Bunsen'schen Vorschrift[1]) — grössere Mengen eines solchen frisch gefällten Sulfides in überschüssiger Kalilauge zu lösen, so hinterbleibt in der Regel ein nicht unbeträchtlicher, auch in kochendem Aetzalkali unlöslicher gelber Rückstand von Crocus Antimonii, der durch Filtration, unter Anwendung eines Leinwandfilters, entfernt werden konnte.[2])

Bei der weiteren Behandlung der alkalischen Trisulfidlösung nach Bunsen's Angabe macht sich ein anderer, von Th. Wilm[3]) bereits erwähnter Uebelstand sicher da geltend, wo man grössere Flüssigkeitsmengen mittelst Chlorgas zu oxydiren versucht oder ein verhältnissmässig schwacher Gasstrom zur Anwendung kommt. Sobald nämlich das Chlorgas einige Minuten lang auf die alkalische Flüssigkeit eingewirkt hat, tritt eine zusehends

---

[1]) Ann. Chem. 192, 305.

[2]) Als dieser gelbe Crocus — um ihn in Lösung zu bringen — auf dem Filter mit ziemlich concentrirter Salzsäure überschüttet wurde, färbte er sich dunkler und war nach einiger Zeit in schwarzes, krystallinisches Trisulfid umgewandelt.

[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 30, 443.

stärker werdende, milchige Trübung derselben auf und nach beendigter Oxydation, die — von der Antimonmenge abhängig — 24 bis 48 Stunden beanspruchen kann, findet man nur noch geringe Spuren von Antimon in Lösung, während die Hauptmenge als weisser, gallertartiger Niederschlag abgeschieden wurde. Dieser mikrokrystallinische, beim Auswaschen trübe durchs Filter laufende Niederschlag giebt mit Lackmus oder Tropäolin eine schwach saure Reaction und färbt sich beim Erhitzen dunkelgelb. Im Wasser suspendirt, verwandelt er sich durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwassertsoff in Antimonpentasulfid. Er ist in Kalilauge, Salzsäure, Weinsäure und concentrirter Schwefelsäure bei längerem Kochen löslich, in Ammoniak und heissem Wasser dagegen nahezu unlöslich. Er ist vollkommen frei von Chlor und jeder Schwefelverbindung. Seine alkalische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silber keine Reaction, während beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit Jodkalium eine starke Jodabscheidung beobachtet wurde. Hiernach ist der weisse Körper reines, von niederen Oxydationsstufen freies Antimonsäurehydrat, das sich wieder vollständig in Lösung bringen lässt, wenn man die Bunsen'sche Vorschrift einhält, d. h. die mit Chlor übersättigte Flüssigkeit sammt Niederschlag wiederholt mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und jeweils auf die Hälfte des Volumens eindampft. Bei einigen Niederschlägen ist allerdings zur Erzielung einer vollkommen klaren Lösung die 5—6malige Behandlung mit Säure nöthig geworden. Auch um alles freie Chlor zu entfernen und das entstandene chlorsaure Alkali vollständig zu zerstören, war bei der Anwendung von grösseren Flüssigkeits- resp. Antimonmengen eine öftere Behandlung mit Salzsäure nothwendig und zwar wurde das Eindampfen so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Diphenylamin nur noch eine schwache und allmählich eintretende Blaufärbung ergab, nachdem es absolut nicht gelang, eine auf schwefelsaures Diphenylamin nicht reagirende Lösung zu erhalten.

Zur Feststellung der vollkommenen Oxydation hat die Kessler'sche Methode[1]) (welche jedoch bei Gegenwart von Weinsäure nicht benutzt werden kann) Verwendung gefunden.

[1]) Pogg. Ann. 95, 204.

Ausserdem durfte die möglichst verdünnte Flüssigkeit einen Tropfen $^1/_{10}$-normaler Chamäleonlösung nicht, resp. erst nach längerer Zeit entfärben und ihre alkalische Lösung mit ammoniakalischem Silber keinerlei Färbung oder Niederschlag hervorrufen.

Aus der — bisher genau nach Bunsen's Vorschrift hergestellten — salzsauren Antimonpentachloridlösung, welche nach Bedarf mit ganz schwacher Salzsäure verdünnt worden ist, wurde dann das Antimon mittelst Schwefelwasserstoffs unter den verschiedensten Bedingungen gefällt und zwar erfolgt die Abscheidung unter normalen Verhältnissen, bei häufigem Umrühren und bei genügendem Schwefelwasserstoffüberschuss in einer feinflockigen, sich rasch zu Boden setzenden Form, so dass der Niederschlag schon nach wenigen Minuten durch Dekantation von der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit befreit werden kann. Die Reinigung durch Dekantation ist so lange als angängig, d. h. bis das Sulfid in den colloidalen Zustand überzugehen begann, fortgesetzt worden, worauf die Substanz aufs Filter gebracht und unter Anwendung der Saugpumpe mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen wurde.

Das Trocknen der Sulfide erfolgte zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur i. E. über SO_4H_2. Die in der Wärme getrockneten Präparate wurden zunächst einer Temperatur von 100° ausgesetzt, hierauf möglichst fein zerrieben und jetzt erst bis zum annähernd constanten Gewicht im Salzbade weiter getrocknet. Zur Herstellung des Schwefelwasserstoffwassers hat nur frisch ausgekochtes und unter Luftabschluss erkaltetes Wasser Verwendung gefunden und die Zersetzung der Antimonsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoffgases wurde in einer Flasche aus braunem Glase ausgeführt.

Bei der Untersuchung der aus saurer Lösung gefällten Pentasulfide hat es sich herausgestellt, dass die durch Schwefelwasserstoffwasser erzeugten Niederschläge häufig antimonsäurehaltig und nur dann von Antimonsauerstoffverbindungen frei sind, wenn das Fällungsmittel in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeit, welche nach Bunsen's Angabe durch ganz schwache Salzsäure ohnehin schon stark verdünnt ist, auf Zusatz von weiteren Wassermengen Antimonsäure abscheidet, die zwar

durch Schwefelwasserstoff in Antimonsulfid umgewandelt werden kann, hierzu jedoch einer längere Zeit andauernden Einwirkung desselben bedarf, unter Umständen aber auch derartig von dem mitfallenden Schwefelantimon eingehüllt zu sein scheint, dass das Fällungsmittel überhaupt nicht mehr zur Einwirkung gelangt.

Der Antimongehalt der Lösung muss also möglichst gering sein, der Säuregehalt nicht unter 10% betragen und der Niederschlag wiederholt umgeschüttelt und umgerührt werden, wenn man durch Zusatz von überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser eine reine Sulfidabscheidung erhalten, das Fällungsmittel aber nur wenige Minuten mit der gefällten Substanz in Berührung lassen will.[1])

A I. Pentasulfid aus der Bunsen'schen Lösung mittelst gesättigten Schwefelwasserstoffwassers gefällt.

Versuch 13 A I (1):

1500 Ccm. einer Bunsen'schen Lösung mit 26,35% freier Säure (als Chlorwasserstoffsäure gerechnet) wurden in 12 Lit. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eingeschüttet und einige Zeit kräftig umgerührt. Die resultirende Flüssigkeit enthielt ca. 3,0% freie Säure.

Der entstandene orangerothe Niederschlag setzte sich gut zu Boden, worauf rasch dekantirt wurde, so dass das Sulfid höchstens 30 Minuten lang mit dem Schwefelwasserstoffwasser in Berührung blieb. Die Dekantion wurde so oft als angängig wiederholt, der Niederschlag dann auf mehrere Filter vertheilt und unter Benutzung der Wasserluftpumpe vollkommen ausgewaschen.

Der getrocknete Niederschlag ist amorph, spröde und etwas elektrisch. Die Farbe ist orangeroth und matt, wird aber durch das Reiben etwas heller und die Substanz erhält einigen Glanz.

---

[1]) Bunsen bläst den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs sofort durch Luft aus.

1) Als Gesammtschwefel wurde gefunden:

GS nach 14tägigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4.

0,4515 Grm. Substanz = 1,3220 Grm. SO_4Ba = 40,21
0,3380 „ „ = 0,9920 „ „ = 40,30 M(2)40,26 % S.

GS_{110} nach 5stündigem Trocknen im Salzbade bei 110°.

0,4840 Grm. Substanz = 1,3995 Grm. SO_4Ba = 39,72 % S.

2) In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel:

a_{110} Das trockene Sulfid wurde 14 Tage lang mit kaltem CS_2 behandelt.

0,3560 Grm. Substanz = 0,9340 Grm. SO_4Ba = 36,04 % S.

b_{110} Der feuchte, erst einige Male mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde 14 Tage lang mit kaltem und 12 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,2320 Grm. Substanz = 0,6110 Grm. SO_4Ba = 36,17
0,2930 „ „ = 0,7660 „ „ = 36,21 M(2) 36,19% S.

c Der Niederschlag wurde nach Bunsen's Vorschrift ohne Benutzung einer Wasserluftpumpe extrahirt und zum Schlusse über H_2SO_4 getrocknet.

0,3675 Grm. Substanz = 0,9710 Grm. SO_4Ba = 36,27 % S.

c_{110} Nach Bunsen's Vorschrift mit Benutzung der Pumpe extrahirt und im Salzbade getrocknet.

0,2760 Grm. Substanz = 0,7560 Grm. SO_4Ba = 37,62
0,3855 „ „ = 1,0570 „ „ = 37,65 M(2) 37,64% S.

3) In Alkohol löslicher Schwefel:

$Alk._{110}$ Der mit Wasser ausgewaschene feuchte Niederschlag wurde 18 Tage lang mit kaltem Alkohol behandelt.

0,2945 Grm. Substanz = 0,8155 Grm. SO_4Ba = 38,03 % S.

Alk. a. $Rk._{110}$. Das feuchte Sulfid ist erst 18 Tage lang mit kaltem, dann 7 Tage lang mit siedendem Alkohol a. Rk. extrahirt worden.
Der Rückstand enthielt etwa 10—12 geschmolzene Schwefelkügelchen, von denen er durch Schlämmen befreit wurde.

0,2300 Grm. Substanz = 0,5820 Grm. SO_4Ba = 34,75 % S.

Zusammenstellung.

$GS-GS_{110}$	a_{110}	b_{110}	c ohne Saugpumpe	c_{110} mit Saugpumpe	$Alk._{110}$	Alk. a. $Rk._{110}$
40,21						
40,30		36,17		37,62		
M(3) 40,08	36,04	M(2) 36,19	36,27	M(2) 37,64	38,03	34,75
39,72		36,21		37,65		

Versuch 14 AI (2):

400 Ccm. einer Bunsen'schen Lösung mit 26,23 % freier Säure wurden in 12 Lit. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser unter Umrühren eingegossen, so dass eine Flüssigkeit mit ca. 1 % freier Säure resultirte, die anfänglich nur stark trübe wurde und erst nach geraumer Zeit einen orangerothen flockigen Niederschlag abschied.

Trotz anhaltenden Umrührens setzte sich die Flüssigkeit nicht vollständig, so dass von einer Dekantation abgesehen werden musste.

1) Als Gesammtschwefel wurde gefunden:

GS_{110}. 0,4075 Grm. Substanz = 1,1970 Grm. SO_4Ba = 40,34 % S.

2) In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel:

a_{110} Die Substanz ist 24 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt worden.

0,3945 Grm. Substanz = 0,9930 Grm. SO_4Ba = 34,57
0,4020 „ „ = 1,0160 „ „ = 34,71 } M(2) 34,64 % S.

3) In anderen Extractionsmitteln löslicher Schwefel:

Alk. a. $Rk._{110}$. Durch 24stündige Extraction mit siedendem Alkohol a. Rk.

0,3485 Grm. Substanz = 0,9370 Grm. SO_4Ba = 36,92 % S.

Dagegen nach 5tägiger Extraction mit siedendem Alkohol:

0,2885 Grm. Substanz = 0,7320 Grm. SO_4Ba = 34,84 % S.

$Cf._{110}$ Das Sulfid wurde 24 Stunden lang mit Chloroform a. Rk. erhitzt.

0,3135 Grm. Substanz = 0,8155 Grm. SO_4Ba = 35,21 % S.

$Bz._{110}$ Der Niederschlag ist 24 Stunden lang mit siedendem Benzol a. Rk. extrahirt worden.

0,4680 Grm. Substanz = 1,2130 Grm. SO_4Ba = 35,59% S.

$Tp._{110}$ Es wurde 24 Stunden lang mit siedendem Terpentinöl a. Rk. extrahirt, wobei sich die Substanz allmählich dunkler färbte und schliesslich in krystallinisches Trisulfid umwandelte. U. d. M. ist neben der schwarzen Hauptmasse ein opalglänzender, krystallinischer, weisser Körper und ganz vereinzelt rothes, amorphes Sulfid erkennbar.

0,5135 Grm. Substanz = 0,5615 Grm. SO_4Ba = 15,01% S.

Zusammenstellung.

$GS._{110}$	a_{110}	Alk. a. $Rk._{110}$	$Cf._{100}$	$Bz._{110}$	$Tp._{110}$
40,34	34,57 M(2) 34,64 34,71	36,92*) 34,84**)	35,51	35,59	15,01

*) nach 24stündiger, **) nach 5tägiger Extraction.

Versuch 15 A I (3):

Die verwendete Bunsen'sche Lösung enthält 13,53% freie Säure.

100 Ccm. derselben wurden in 400 Ccm. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eingegossen. Da sich jedoch nach dem Umrühren kein SH_2-Geruch bemerklich machte, mussten weitere 200 Ccm. zugesetzt werden. Das Fällungsmittel war jetzt im Ueberschusse vorhanden.

Die Flüssigkeit enthält nun 2,34% freie Säure. Der Niederschlag setzte sich rasch und schön. Er ist wenig elektrisch und besitzt getrocknet eine orangerothe Farbe mit ausgesprochen rothem Tone.

$GS._{110}$: 0,3610 Grm. Substanz = 1,0250 Grm. SO_4Ba = 39,00% S.

a_{110}: Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,3575 Grm. Substanz = 0,9765 Grm. SO_4Ba = 37,51
0,4915 „ „ = 1,3420 „ „ = 37,49 } M(2) 37,50% S.

Durch das anfänglich in ungenügender Menge zugesetzte schwefelwasserstoffhaltige Wasser ist neben Schwefelantimon

auch Antimonsäure abgeschieden worden, die mit dem nachträglich im Ueberschusse zugefügten Fällungsmittel zu kurze Zeit in Berührung war, um vollständig in Antimonsulfid umgewandelt zu werden.

Diese Verunreinigung des Niederschlages durch Antimonsäure kommt in dem zu niedrig gefundenen Gesammtschwefelgehalte zum Ausdruck.

Versuch 16 A I (4):

100 Ccm. der oben genannten Flüssigkeit mit 13,53% freier Säure wurden erst mit 200 Ccm. und dann abermals mit 200 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, worauf sich nach längerem Umrühren ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag zu Boden setzte. Die überstehende Flüssigkeit war klar, roch nicht nach SH_2 und enthielt 3,05% freie Säure.

In dem Filtrate entstand beim Einleiten von SH_2 ein kleiner Antimonniederschlag als Beweis, dass das Fällungsmittel in ungenügender Menge zugegeben worden ist. Die getrocknete Substanz ist orangeroth und sehr wenig elektrisch.

GS_{110}: 0,4335 Grm. Substanz = 1,1200 Grm. SO_4Ba = 35,48% S.

a_{110}: Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,4290 Grm. Substanz = 1,0515 Grm. SO_4Ba = 33,66
0,4545 „ „ = 1,1100 „ „ = 33,55 } M(2) 33,60% S.

In Folge des ungenügenden Schwefelwasserstoff-Zusatzes ist das Sulfid in beträchtlichem Maasse durch Antimonsäure verunreinigt.

Zusammenstellung.

GS_{110}	a_{110}
39,00	37,51 M(2) 37,50 37,49

A I(3) Versuch 15.

GS_{110}	a_{110}
35,48	33,66 M(2) 33,60 33,55

A I(4) Versuch 16.

Versuch 17 A I (5):

Die klare Bunsen'sche Lösung wurde mit schwach salzsäurehaltigem Wasser auf 1 Lit. verdünnt, so dass nach einiger Zeit eine milchige Trübung auftrat.

500 Ccm. dieser trüben Flüssigkeit wurden mit 140 Ccm. concentrirter HCl versetzt, worauf nach einigen Minuten wieder eine klare Lösung mit 13,64% freier Säure entstand, aus der auf Zusatz von 2000 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser das Antimon in orangerothen Flocken vollständig gefällt worden ist. Der Niederschlag setzte sich so rasch zu Boden, dass die — jetzt annähernd 3% freie Säure enthaltende — Flüssigkeit schon nach 10 Minuten dekantirt werden konnte.

1) Gesammtschwefel:

GS_{110}. 0,4880 Grm. Subst. = 1,4195 Grm. SO_4Ba = 39,95
0,4565 „ „ = 1,3380 „ „ = 40,25 M(2) 40,10% S.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a_{110}. Das Sulfid wurde 6 Tage lang mit kaltem, dann 24 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt und hierauf im CO_2-Strom bei 210° in schwarzes Trisulfid umgewandelt.

Gewicht des verwendeten Sb_2S_5 = 0,2865 Grm.,
„ „ erhaltenen Sb_2S_3 = 0,2345 „
Differenz = 0,0320 Grm.,
woraus sich berechnet, Sb_2S_5 = 0,3029 Grm.
ab Gewicht der angew. Subst. = 0,2865 „
Differenz = — 0,0164 Grm.

Darnach enthält a_{110}:

0,2000 Grm. = 69,81% Sb_2S_5 mit 27,92% S und
0,0865 „ = 30,19 „ Sb_2S_3 „ 8,63 „ S,
0,2865 Grm. mit 36,55% S.

c_{110}. Die Extraction wurde nach Bunsen's Vorschrift unter Benutzung einer Wasserluftpumpe ausgeführt. Der Waschalkohol wird auf Zusatz von Wasser milchig trübe.
Der orangerothe, sehr spröde aber wenig elektrische Niederschlag ist im Kohlensäurestrom geglüht worden.

Gewicht der verwendeten Substanz = 0,1165 Grm.,
„ des erhaltenen Sb_2S_3 = 0,1020 „
Differenz = 0,0145 Grm.
und daraus berechnet Sb_2S_5 = 0,1214 Grm.,
ab Gewicht des verwendeten Sb_2S_5 = 0,1165 „
Differenz = — 0,0049 Grm.

Es berechnen sich also für c_{110}:

0,09063 Grm. = 77,79% Sb_2S_5 mit 31,12% S und
0,02587 „ = 22,21 „ Sb_2S_3 „ 6,34 „ S,
0,11650 Grm. mit 37,46% S.

Zusammenstellung.

GS_{110}	a_{110}	c_{110}
39,95 M(2) 40,10 40,25	36,55*)	37,46*)

*) Im CO_2-Strom geglüht.

Der vorstehende Versuch entspricht in seiner Ausführung dem Bosek'schen Experimente 16[1]) mit dem einen Unterschiede, dass der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kohlensäuregas nicht ausgetrieben wurde.

Während aber Bosek in seinem nach Bunsen's Vorschrift extrahirten — also dem Präparate c_{110} entsprechenden — Niederschlage nahezu 40% S findet und daraus folgert, dass die Bunsen'sche Methode reines Antimonpentasulfid liefere, sind im vorliegenden Falle 37,46% S und nach andauernder Extraction mit CS_2 (a_{110}) sogar nur 36,55% S gefunden worden.

Dadurch soll jedoch der Bosek'sche Befund keineswegs in Zweifel gezogen werden, doch lässt sich — gestützt auf die früher tabellarisch angeführten Daten — mit ziemlicher Gewissheit behaupten, dass der Bosek'sche Niederschlag nach vollkommener Extraction mit CS_2 jedenfalls weniger als 40% S enthalten hätte.

Versuch 18 A I (6)

[entspricht Bosek's Experiment 20[2]), aber ohne Anwendung von CO_2].

Benutzt wird die oben genannte trübe Bunsen'sche Flüssigkeit, doch werden jetzt 500 Ccm. derselben mit 400 Ccm. concentrirter Salzsäure versetzt und dadurch eine klare Lösung mit genau 20% freier Säure erzielt, die unter fortwährendem Umrühren mit 2000 Ccm. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser Tropfen für Tropfen versetzt wurde.

Anfänglich entstand eine weisse Trübung, die sich später gelb färbte. Mit der Zeit bildete sich dann ein grobflockiger,

[1]) Journ. chem. soc. 1895, S. 519. [2]) Ebenda S. 520.

hellorangegelber Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte, während die darüber stehende Flüssigkeit gelb gefärbt und stark trübe blieb. Als 300 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser zugelaufen waren, wurde der Niederschlag feinflockig, die Flüssigkeit klärte sich — wenn das Umrühren auf kurze Zeit unterbrochen wurde — mit zunehmendem Schwefelwasserstoffgehalte immer rascher und als die 2000 Ccm. eingetropft und damit ein Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden war, setzte sich der feinflockige, orangefarbige Niederschlag rasch zu Boden, wobei die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wurde.

Das Ausfällen des Antimons beanspruchte 4 Stunden. Kohlensäure wurde während des Processes nicht eingeleitet. Die Flüssigkeit enthielt zum Schlusse ca. 6% freie Säure.

1) Gesammtschwefel:

GS_{100}. 0,3030 Grm. Subst. = 0,8925 Grm. SO_4Ba = 40,45% S.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a_{110}. Der Niederschlag wurde 6 Tage lang mit kaltem und 12 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,3305 Grm. Subst. = 0,8575 Grm. SO_4Ba = 35,63
0,3135 „ „ = 0,8090 „ „ = 35,44 M(2) 35,53% S.

c_{110}. Die Extraction nach Bunsen ist unter Verwendung einer Wasserluftpumpe erfolgt. Der Schwefelkohlenstoff lief sehr rasch durchs Filter.

0,3920 Grm. Subst. = 1,0860 Grm. SO_4Ba = 38,05
0,4260 „ „ = 1,1770 „ „ = 37,95 M(2) 38,00% S.

Versuch 19 A I (7)

[entspricht genau Bosek's Experiment 20].

In 50 Ccm. der in Versuch 18 benutzten Flüssigkeit mit 20% freier Säure wurden 200 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser langsam eingetropft und gleichzeitig ein mässiger Kohlensäurestrom eingeleitet. Das Eintropfen dauerte $2^1/_2$ Stunden. Nach beendigter Fällung wurde der Kohlensäurestrom verstärkt und so lange durchgeleitet, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben war. Die Fällung verlief wie bei Versuch 18.

c_{110}. Der Niederschlag wurde nach Bunsen's Vorschrift ausgewaschen. Aus dem verwendeten Waschalkohol hatte

sich beim Stehen über Nacht Schwefel abgeschieden. Die Extraction wurde ohne Benutzung der Wasserluftpumpe vorgenommen, in Folge dessen sickerte der Schwefelkohlenstoff sehr langsam durchs Filter.

0,2640 Grm. Subst. = 0,6910 Grm. SO_4Ba = 35,96
0,2695 „ „ = 0,7080 „ „ = 36,08 M(2) 36,02 % S.

Zusammenstellung der Resultate A I (6) und A I (7) wobei A I (7) als „c_{110} ohne Saugpumpe“ angeführt ist:

$GS._{110}$	a_{110}	c_{110} ohne Saugpumpe	c_{110} mit Saugpumpe
40,45	35,63 M(2) 35,53 35,44	35,96 M(2) 36,02 36,08	38,05 M(2) 38,00 37,95

Beide Sulfide, A I (6) wie A I (7), entsprechen ihrer Farbe, ihrer Beschaffenheit und ihrem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff nach durchaus den normalen Niederschlägen der Gruppe A.

Versuch 20 A I (8)

[entspricht Bosek's Experiment 20 unter Benutzung eines starken Kohlensäurestromes].

300 Ccm. der bisher verwendeten Flüssigkeit mit 20% freier Säure wurden tropfenweise mit 1200 Ccm. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und gleichzeitig ein sehr kräftiger Kohlensäurestrom durchgeleitet. Das Eintropfen dauerte $4^1/_2$ Stunden.

Erst wurde die Flüssigkeit wieder milchig trübe und später schwefelgelb. Nach längerer Zeit entstand dann ein sehr hellorangefarbiger Niederschlag, in dem sich eine hellgelbe und eine orangefarbige Substanz unterscheiden lässt.

Getrocknet ist der Niederschlag spröde, nicht besonders elektrisch und von lichtorangegelber Farbe.

1) Gesammtschwefel:

$GS._{110}$. 0,7605 Grm. Subst. = 1,5180 Grm. SO_4Ba = 27,42 % S.

2) In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel:

a_{110}. Das Sulfid wurde 48 Stunden lang mit kaltem und 15 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,6500 Grm. Subst. = 0,7345 Grm. SO_4Ba = 15,37 % S.

c_{110}. Die Extraction erfolgte nach Bunsen's Vorschrift mit Benutzung der Wasserluftpumpe.

Die directe Schwefelbestimmung ergiebt aus

0,3750 Grm. Subst. 0,4755 Grm. SO_4Ba = 17,42 % S.

Dagegen wird durch Erhitzen desselben Präparates im CO_2-Strome bei 210° folgendes Resultat erhalten:

Gewicht der verwendeten Substanz	= 0,2780	Grm.,
„ des erhaltenen Sb_2S_5	= 0,2555	„
Differenz	= 0,0225	Grm.
und daraus berechnet Sb_2S_5	= 0,3042	„
ab Gewicht der verwendeten Substanz	= 0,2780	„
Differenz	= − 0,0262	Grm.

Darnach würde der Niederschlag aus:

0,1406 Grm. = 50,58 % Sb_2S_5 mit 20,23 % S und
0,1374 „ = 49,42 „ Sb_2S_3 mit 14,12 „ S bestehen und müsste demgemäss . . . . . 34,35 % S enthalten.

Versuch 21 A I (9)

[entspricht Bosek's Experiment unter Anwendung des dort erwähnten stürmischen (rapid) Kohlensäurestromes].[1])

Versuch 20 wurde wiederholt, das Eintropfen des Schwefelwasserstoffwassers aber noch mehr verlangsamt, so dass die Fällung 6 Stunden beanspruchte; dagegen ist der Kohlensäurestrom so stark als angängig eingeleitet worden.

Das getrocknete Sulfid ist nicht sonderlich spröde, nicht elektrisch und unterscheidet sich durch einen ganz eigenthümlichen, fleischfarbigen Ton von allen übrigen Niederschlägen. (Bosek bezeichnet sein Präparat als „very pale".)

1) Gesammtschwefel:

G_{110}. Die directe Schwefelbestimmung ergiebt aus

0,5825 Grm. Substanz 0,5950 Grm. SO_4Ba = 14,03 % S.

Durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 210° wird folgendes Resultat erhalten:

Gewicht der verwendeten Substanz	= 0,2740	Grm.,
„ des erhaltenen Sb_2S_5	= 0,2390	„
Differenz	= 0,0350	Grm.
und daraus berechnet Sb_2S_5	= 0,2842	„
ab	= 0,2740	„
Differenz	= − 0,0102	Grm.

[1]) Journ. chem. soc. 1895, S. 519.

wonach der Niederschlag

0,2188 Grm. = 79,85 % Sb_2S_5 mit 31,94 % S und
0,0552 „ = 20,15 „ Sb_2S_3 mit 5,75 „ S
37,69 % S enthalten müsste.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a_{110}. Das Sulfid ist 48 Stunden lang mit kaltem und 15 Stunden lang mit heissem CS_2 a. Rk. extrahirt worden.

Bei der direkten Schwefelbestimmung wurden aus 0,5845 Grm. Subst. 0,2740 Grm. SO_4Ba = 6,44 % S erhalten.

Aus dem im Kohlensäurestrom in Trisulfid übergeführten Niederschlage berechnen sich folgende Daten:

Gewicht der verwendeten Substanz = 0,2100 Grm.,
„ des erhaltenen Sb_2S_3 = 0,1390 „
Differenz = 0,0710 Grm.
und daraus berechnet Sb_2S_5 = 0,1655 „
ab Gew. der verwendeten Subst. = 0,2100 „
Differenz = + 0,0445 Grm.

(Es ergiebt sich also der von Bosek gefundene + Schwefelgehalt.)

Zusammenstellung:

Versuch A I (8).			Versuch A I (9).	
$GS._{110}$	a_{110}	c_{110} mit Saugpumpe	$GS._{110}$	a_{110}
27,42	15,37	17,42	14,03	6,44
		34,55*)	37,69*)	Ergiebt im CO_2-Strom geglüht: + Schwefel

*) Im CO_2-Strom geglüht.

Die Versuche 18 mit 21 sind nach dem Erscheinen der Bosek'schen Arbeit deshalb nöthig geworden, weil dieser durch sein Experiment 20 einen Niederschlag erhielt, der beim Erhitzen im Kohlensäurestrom aus 0,2090 Grm. Substanz nur 0,1710 Grm. Sb_2S_3 entsprechend 0,2038 Grm. Sb_2S_5 ergab, trotzdem er nach Bunsen's Vorschrift mit CS_2 extrahirt worden war.

Da sich demnach eine Differenz von + 0,0052 Grm. ergiebt, wenn man das Gewicht des angewendeten von demjenigen des berechneten Sulfides in Abzug bringt, wurde Bosek zu dem Schlusse veranlasst, dass sein Niederschlag eine — von

der Oxydation des Schwefelwasserstoffs herrührende — unlösliche Modification des Schwefels enthalte. Dem widersprechen nun die Resultate dieser Arbeit, nach denen der Schwefel ausnahmslos in krystallisirter und in CS_2 verhältnissmässig leicht löslicher Form zur Abscheidung gelangt, und die zwei ersten Wiederholungen des Bosek'schen Experimentes, bei denen der Ueberschuss des Fällungsmittels nicht, resp. durch einen mässigen Gasstrom ausgetrieben wurde (Versuch 18 resp. 19), haben diesen Befund bestätigt.

Anders bei der Verwendung eines sehr kräftigen Kohlensäurestromes, wie er von Bosek zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs benutzt worden ist:

Die Versuche 20 und 21 lieferten Sulfide, welche schon durch ihre lichte Farbe, noch mehr durch den niedrigen Schwefelgehalt von den bisher erhaltenen abwichen und beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Rückstände ergaben, aus denen sich ein wesentlich höherer Schwefelgehalt berechnete, als den Niederschlägen der directen Schwefelbestimmung nach wirklich zukam.

Da nun einzelne dieser Rückstände u. d. M. als ein Gemisch eines weissen und eines schwarzen, krystallinischen Körpers erkannt und ausserdem beim Auflösen der Niederschläge in Schwefelammonium ein weisser Rückstand von Antimonsäure erhalten wurde, ist folgende Annahme berechtigt:

Dadurch, dass Bosek in eine stark salzsaure Antimonsäurelösung Schwefelwasserstoffwasser Tropfen für Tropfen einlaufen lässt und gleichzeitig einen sehr kräftigen Kohlensäurestrom durchleitet, fällt bei zunehmender Verdünnung durch das Wasser auch Antimonsäure aus und bleibt, da der Schwefelwasserstoff — durch die Kohlensäure sofort wieder ausgetrieben — nur vorübergehend zur Wirkung kommen kann, als solche im Rückstande.

Es resultirt demnach ein Gemisch von Sb_2S_5, $Sb_2S_3 + 2S$ nebst Sb_2O_5 und der beim Erhitzen im Kohlensäurestrom verbleibende Rückstand $Sb_2S_3 + Sb_2O_4$ muss ein von der Verunreinigung durch Antimontetroxyd (Mol.-Gew. 305 gegenüber 335 des Sb_2S_3) abhängiges Mindergewicht ergeben.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass sich die extrahirten Niederschläge A I (8) und A I (9) u. d. M. nicht als Gemische erkennen liessen, vielmehr nahezu homogen und amorph er-

schienen, obgleich A I (9) derartig mit Antimonsäure vermengt war, dass der im Kohlensäurestrom hinterbleibende Glührückstand nicht mehr schwarz aussah, sondern eine graue Farbe aufwies.

Die Veranlassung zu Versuch 17 ergab sich aus Bosek's Behauptung[1]), dass reines Fünffach-Schwefelantimon dann entstehe, wenn eine Antimonsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur und auf ein Mal mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt werde, dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden sei.

Diese Behauptung stützt sich auf einen einzigen Niederschlag (Experiment 16)[2]), der nach Bunsen's Vorschrift hergestellt und gewaschen ziemlich genau 40% Schwefel enthielt

Dem entgegen beweisen die vorstehenden Versuche 13 mit 17, dass unter solchen Bedingungen durchwegs Antimonsulfide erhalten werden, welche bei genügend langer Extractionsdauer einen Theil ihres Schwefels an CS_2 abtreten können.

Doch ist der Bosek'sche Befund — wenn auch in vorliegender Arbeit ein ähnliches Resultat nicht erzielt wurde — wie schon oben erwähnt, keineswegs ausgeschlossen, eben weil durch die Behandlung nach Bunsen eine vollkommene Extraction des löslichen Schwefels nicht erreicht werden kann.

A II. Antimonpentasulfid, aus der Bunsen'schen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Versuch 22 A II (1):

Eine Bunsen'sche Lösung wurde durch schwach angesäuertes Wasser so weit verdünnt, dass sie eben noch 10% freie Säure enthielt und dann sofort mit einem kräftigen Schwefelwasserstoffstrom während der Dauer von 6 Stunden behandelt.

1) Gesammtschwefel:

GS. Der hellorangefarbige Niederschlag wurde 21 Tage lang i. E. über H_2SO_4 getrocknet.

0,3090 Grm. Substanz = 0,8990 Grm. SO_4Ba = 39,96 % S.

---

[1]) Journ. chem. soc. 1895, S. 526. [2]) Ebenda S. 519.

GS_{110}. Sehr spröde und elektrisch.

0,5245 Grm. Substanz = 1,5210 Grm. SO_4Ba = 39,83 % S.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a. Das 21 Tage lang über H_2SO_4 getrocknete Sulfid wurde 18 Stunden lang mit siedendem CS_2 extrahirt und wieder über H_2SO_4 getrocknet.

0,5995 Grm. Substanz = 1,6230 Grm. SO_4Ba = 37,35 % S.

a_{110}. 10 Tage lang mit kaltem CS_2 extrahirt.

0,4110 Grm. Substanz = 1,1180 Grm. SO_4Ba = 37,36 % S.

b_{110}. Die feuchte Substanz ist 40 Stunden lang mit CS_2 a. Rk. erhitzt worden.

0,2120 Grm. Substanz = 0,5750 Grm. SO_4Ba = 37,25 % S.

c_{110}. Nach Bunsen ohne Benutzung der Wasserluftpumpe extrahirt.

0,3430 Grm. Subst. = 0,9450 Grm. SO_4Ba = 37,84
0,2690 „ „ = 0,7410 „ „ = 37,83 M(2) 37,84 % S.

Zusammenstellung.

GS—GS_{110}	a—a_{110}	b_{110}	c_{110} ohne Saugpumpe
39,96 M(2) 39,90 39,83	37,35 — 37,36	37,25	37,84 M(2) 37,84 37,83

Versuch 23 A II (2):

In 350 Ccm. einer Bunsen'schen Lösung mit 18,39 % freier Säure wurde 4 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom bei 15° eingeleitet.

Einige Secunden lang blieb die Flüssigkeit unverändert, dann wurde sie durch ausgeschiedenen Schwefel rasch milchig, hierauf gelb und an der Oberfläche orangeroth. Allmählich nahm die ganze Flüssigkeit diese Farbe an und zum Schlusse wurde ein flockiger, gleichmässiger, orangerother Niederschlag erhalten.

1) Gesammtschwefel:

GS_{110}. U. d. M. zeigte sich der Niederschlag mit etwas weisser Substanz vermengt und vereinzelt wurde schwarzes, krystallinisches Sb_2S_3 bemerkt.

0,4195 Grm. Subst. = 1,2060 Grm. SO_4Ba = 39,48
9,3480 „ „ = 1,0020 „ „ = 39,55 M(2) 39,52 % S.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a_{110}. 4 Tage lang mit kaltem, 24 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt. U. d. M. ist keine weisse Substanz mehr bemerklich.

0,2900 Grm. Subst. = 0,7420 Grm. SO_4Ba = 35,14 % S.

b_{110}. Der feuchte Niederschlag wurde erst 5 Tage lang mit kaltem Alkohol, dann 2 Tage lang mit kaltem und 30 Stunden lang mit siedendem CS_2 extrahirt.

0,4135 Grm. Subst. = 1,0630 Grm. SO_4Ba = 35,31 % S.

c_{110}. Die Extraction nach Bunsen ist unter Anwendung der Wasserluftpumpe vorgenommen worden.

0,3050 Grm. Subst. = 0,8500 Grm. SO_4Ba = 38,27 % S.

Hierauf wurde das Präparat andauernd und zwar 2 Monate lang mit kaltem und 36 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt und enthielt jetzt:

0,3400 Grm. Subst. = 0,8740 Grm. SO_4Ba = 35,30 % S.

3) In Alkohol löslicher Schwefel:

Alk. a. $Rk._{110}$. Es wurde 93 Stunden lang mit siedendem Alkohol a. Rk. extrahirt.

Das Präparat ist stark elektrisch und homogen.

0,2440 Grm. Subst. = 0,6235 Grm. SO_4Ba = 35,10 % S.

Zusammenstellung.

GS_{110}	a_{110}	b_{110}	c_{110} mit Saugpumpe	Alk. a. $Rk._{110}$
39,48 M(2) 39,52 39,55	35,14	35,31	38,27 und dann andauernd extrahirt 35,30	35,10

Versuch 24 A II (3):

In eine 6,45 % freie Säure enthaltende Bunsen'sche Lösung wurde

1. nur etwa $^1/_4$ Minute lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wodurch ein kleiner Theil des Antimons

in orangerothen Flocken zur Abscheidung gelangte. Es wurde abfiltrirt und der bei 100° getrocknete Niederschlag

a_{110}. 12 Stunden lang a. Rk. mit CS_2 behandelt und dann bei 110° getrocknet.

0,2550 Grm. Subst. = 0,6460 Grm. SO_4Ba = 34,79 % S.

2. Durch 4stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat ist eine zweite — vollkommene — Fällung des Antimons erzielt worden. Der flockige Niederschlag ist von normaler Beschaffenheit und orangerother Farbe.

GS_{110}: 0,2605 Grm. Subst. = 0,7580 Grm. SO_4Ba = 39,96 % S.

a_{110}. Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,2085 Grm. Subst. = 0,5600 Grm. SO_4Ba = 36,89 % S.

Der zuerst gefallene Niederschlag giebt also um annähernd 2% mehr Schwefel an das Lösungsmittel ab.

Zusammenstellung.

I. Fällung	II. Fällung	
a_{110}	GS_{110}	a_{110}
34,79	39,96	36,89

Versuch 25 A II (4):

Eine klare Bunsen'sche Lösung wurde mit so viel concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass sie einen Gehalt von 27,69% freier Säure (entsprechend einer Salzsäure von 17,5° Bé) aufwies und in 350 Ccm. dieser Lösung ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom bei 15° eingeleitet.

Während die verwendete, concentrirte Salzsäure an und für sich beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff klar blieb, entstand in der vorliegenden, antimonhaltigen Säure nach etwa 2 Minuten eine durch abgeschiedenen Schwefel hervorgerufene, stetig zunehmende Trübung. Nach 4stündigem Einleiten des Gases gelangte die dick milchig gewordene Flüssigkeit, in der sich der Schwefel zum Theil in grossen Klumpen zusammengeballt und zu Boden gesetzt hatte, zur Filtration. Der am Filter erst mehrere Male mit concentrirter HCl, dann mit kaltem Wasser gewaschene, gelbliche, krystallisirte Rückstand

wurde nach dem Trocknen über H_2SO_4 mit kaltem Schwefelkohlenstoff überschüttet, in dem er sich rasch und vollkommen löste.

Eine Fällung des Antimons hat demnach aus dieser stark sauren Lösung nicht stattgefunden, ebenso wenig — auch nicht vorübergehend — war eine Orangefärbung derselben zu beobachten.

Das klare Filtrat erfuhr dann eine abermalige 2stündige Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ohne dass eine weitere Abscheidung von Schwefel erreicht worden wäre — die Flüssigkeit blieb absolut klar.

Eine etwas verdünnte und von SH_2 befreite Probe derselben scheidet mit Jodkalium erwärmt kein Jod ab, entfärbt dagegen übermangansaures Kali sofort und giebt auf Zusatz von Kalilauge beim Zusammenbringen mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken, schwarzen Niederschlag. Während also die ursprüngliche Lösung nur Antimonsäure (resp. $SbCl_5$) frei von jeder andern Oxydationsstufe enthielt, findet sich jetzt umgekehrt im Filtrate nunmehr Antimonoxyd (resp. $SbCl_3$) frei von höheren Oxydationsstufen vor.

Durch Verdünnen des mit SH_2 übersättigten Filtrates von 300 Ccm. auf 2 Lit. wurde dann das Antimon zur Fällung gebracht und durch weiteres Einleiten von SH_2 vollständig abgeschieden. Der grob flockige, sich rasch zu Boden setzende Niederschlag, der nach dem Auswaschen erst kurze Zeit bei 100° getrocknet und dann aufs Feinste zerrieben wurde, besitzt eine orangerothe Farbe von ziemlich dunklem Ton, ist kaum elektrisch, von geringer Sprödigkeit und zeigt sich u. d. M. weder als vollkommen homogener, noch als völlig amorpher Körper, indem einzelne Stellen einen von weisser, in CS_2 unlöslicher Substanz herrührenden, krystallinischen Habitus aufweisen.

GS_{110}. Zur weiteren Befreiung von Wasser wurde der Niederschlag noch ins Salzbad gebracht, wo er sich jedoch schon nach kurzer Zeit in einen schwarzen, krystallinischen Körper umwandelte.

0,4110 Grm. Subst. = 0,8280 Grm. SO_4Ba = 27,67
0,4020 „ „ = 0,8130 „ „ = 27,77 M(2) 27,72 % S.

a_{110}. Das nur bei 100° getrocknete, also noch rothe Sulfid wurde 3 Tage lang mit kaltem und 18 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt. Trotzdem es zum Schlusse ebenfalls bei 110° getrocknet wurde, ändert es seine rothe Farbe nicht.

0,3655 Grm. Subst. = 0,7280 Grm. SO_4Ba = 27,36 % S.

Auch in diesem extrahirten Präparate findet sich vereinzelt die weisse, krystallinische Substanz vor und ist jedenfalls Ursache des um ca. 1 % zu niedrigen Schwefelgehaltes, der aber immerhin den oben erwähnten qualitativen Befund bestätigt und beweist, dass aus einer stark salzsauren Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, dagegen Antimonsäure (resp. $SbCl_5$) unter Abscheidung von Schwefel zu Antimonoxyd (resp. $SbCl_3$) reducirt wird.

Versuch 26 A II (5):

350 Ccm. der vorstehend benutzten Antimonsäurelösung mit 27,69 % freier Säure finden Anwendung und werden 4 Stunden lang andauernd mit SH_2 gesättigt.

Wie oben wird dabei kein Antimon, wohl aber Schwefel, der sich zum Theil wieder zu Klumpen zusammenballt, abgeschieden, jetzt aber nicht abfiltrirt, sondern durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser auf 2 Lit. und weiteres Einleiten von SH_2 das Antimon zur Fällung gebracht.

Der orangerothe, flockige, sich rasch und schön setzende Niederschlag, in welchem der erst abgeschiedene Schwefel, soweit er sich zusammenballte, durch die hellere Färbung deutlich erkennbar ist, wurde nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet, in der Achatschaale zerrieben, mit Wasser geschlämmt und u. d. M. gebracht, wo er jedoch eine amorphe, nahezu homogene Beschaffenheit aufwies. Der in krystallisirter Form abgeschiedene Schwefel war nämlich von dem rothen Sulfide vollkommen überzogen und nur an wenigen glänzenden Pünktchen und einzelnen durchblitzenden Streifen kenntlich, so dass sich — abgesehen von einer schwarz gewordenen Stelle — das Bild eines nahezu normalen Pentasulfides ergab, das durch die dunkelrothe Farbe des ziemlich elektrischen und spröden Gemisches noch vervollkommnet wurde.

GS_{110}. Beim Weitertrocknen des Niederschlages im Salzbade trat ein Farbenumschlag nicht ein. Die Substanz blieb roth und amorph, trotzdem sie gleichzeitig mit dem schwarz gewordenen GS_{110} des Versuches 25 und zwar 5 Stunden lang erhitzt wurde, während jenes nur 1 Stunde lang der Temperatur von 110° ausgesetzt blieb.

0,4770 Grm. Subst. = 1,3590 Grm. SO_4Ba = 39,13
0,5020 „ „ = 1,4350 „ „ = 39,26 } M(2) 39,20 % S.

wobei der Mindergehalt an Schwefel auf Rechnung des 5stündigen Erhitzens im Salzbade zu setzen ist, andernfalls sich wohl eine dem Gehalt des Pentasulfids (d. h. 40 % S) näher kommende Zahl ergeben hätte.

a_{110}. Behufs Extraction wurde GS_{110} 1 Tag lang mit kaltem und 18 Stunden lang mit siedendem Schwefelkohlenstoff a. Rk. behandelt, worauf

0,4660 Grm. Subst. = 0,9700 Grm. SO_4Ba = 28,58 % S

ergaben, als Beweis, dass auch in der bei 110° getrockneten Substanz der abgeschiedene Schwefel in CS_2 vollkommen löslich ist, so dass nach der Extraction reines Trisulfid zurückbleibt.

Versuch 27:

Zum dritten Male sind 350 Ccm. der 27,69 % freie Säure enthaltenden Flüssigkeit in Verwendung gekommen und 4 Stunden lang mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden.

Der abgeschiedene, der Hauptsache nach wieder klumpige Schwefel wurde abfiltrirt, erst mit concentrirter HCl, dann mit kaltem Wasser, zum Schlusse mit Alkohol gewaschen, noch feucht in einen Erlenmeyerkolben gebracht und dort mit einer grösseren Menge kalten Schwefelkohlenstoffs übergossen.

Auf Grund einer bei den früheren Versuchen beobachteten Erscheinung erfolgte der sofortige Verschlus des Kolbens mittelst gut passenden Korkes so, dass mehrere mit essigsaurem Blei getränkte Papierstreifen in den Kolbenhals geklemmt wurden.

Die Lösung des etwa 0,5 Grm. wiegenden Schwefelniederschlages erfolgte rasch und vollständig, hatte jedoch eine

deutlich sichtbare Gasentwicklung und die dadurch bewirkte Schwarzfärbung der Bleipapierstreifen im Gefolge, als Beweis, dass aus dem sich lösenden Schwefel Schwefelwasserstoff — und zwar in ganz beträchtlicher Menge — entbunden wurde.

Ausserdem ergiebt sich, dass nicht nur der bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 (Versuch 25) und der bei 110° getrocknete (Versuch 26), sondern auch der feuchte Schwefel in CS_2 löslich ist. Daher erfährt der am Schlusse von Versuch 26 aufgestellte Satz folgende Erweiterung:

Aus einer stark salzsauren Antimonsäurelösung findet durch Schwefelwasserstoff eine Fällung des Antimons nicht statt, dagegen wird die Antimonsäure vollständig zu Antimonoxyd reducirt unter gleichzeitiger Abscheidung von 2 Mol. eines krystallinischen und in Schwefelkohlenstoff vollständig löslichen Schwefels.

Die im Anschlusse hieran über die Grenze der Fällbarkeit des pentavalenten Antimons angestellten Versuche ergaben:

Dass aus einer 21,45% freie Säure enthaltenden Flüssigkeit hauptsächlich Schwefel, neben wenig ziegelroth gefärbtem Antimonsulfid,

aus einer 20% freie Säure haltigen Flüssigkeit etwas mehr Antimon, aber der Hauptsache nach wieder nur Schwefel zur Abscheidung kommt,

dagegen aus einer 18,39% freie Sänre enthaltenden Lösung das Antimon durch andauerndes Einleiten von SH_2 gefällt werden kann.

Die Grenze der Fällbarkeit liegt demnach zwischen 18% und 20%.[1]) Dies entspricht dem Gehalte einer etwa halbconcentrirten HCl, da die gewöhnlich zu analytischen Zwecken verwendete concentrirte Säure (spec. Gew. 1,190) 37,90% HCl enthält.

Versuch 28:

Verwendung findet ein aus Bunsen'scher Flüssigkeit durch Einleiten von SH_2 gefälltes und bei 110° getrocknetes Penta-

[1]) Dies ist jedoch nur für kalte Lösungen zutreffend; aus erwärmten Flüssigkeiten wird schon bei wesentlich geringerem Säuregehalt kein Antimon, sondern lediglich Schwefel zur Abscheidung gebracht.

sulfid, welches (da die Bunsen'sche Flüssigkeit nicht vollkommen chlorfrei war) einen Gehalt von M (2) = 41,50% S aufweist.

10 Grm. dieses feinzerriebenen Sulfides wurden in einem Erlenmeyerkolben mit kalter, concentrirter Salzsäure versetzt und einige Male umgeschüttelt. Die Lösung des Pentasulfides vollzog sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung fast augenblicklich. Die Abscheidung des Schwefels erfolgte theils als Schwefelmilch, theils als rothe, schwammige, auf der Lösung schwimmende Masse, die sich nach 12stündigem Stehen zu Boden gesetzt hatte, und jetzt eine braungelbe Färbung aufwies.

Durch Verdünnen der stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit mit Wasser wurde das in Lösung gegangene Antimon wieder zur Fällung gebracht und hernach zur vollständigen Abscheidung desselben noch einige Zeit SH_2 eingeleitet.

Der erst rasch bei 100° getrocknete und fein zerriebene Niederschlag ist von hellorangerother Farbe, spröde und elektrisch. Durch die mikroskopische Untersuchung lässt sich der beigemengte Schwefel nicht nachweisen und stimmt der Befund mit dem in Versuch 26 gemachten Angaben überein.

GS_{110}. Beim Erhitzen im Salzbade wurde der Niederschlag schwarz und lässt jetzt u. d. M. neben der schwarzen, stellenweise noch rothen Hauptmasse den weiss oder schwach gelb gefärbten Schwefel deutlich erkennen.

0,3040 Grm. Subst. = 0,9195 Grm. SO_4Ba = 41,54% S,

wobei es wohl kein Zufall ist, dass der so gefundene Schwefelgehalt mit dem des ursprünglich angewendeten Pentasulfides (41,50) vollkommen übereinstimmt.

a_{110}. Das nur bei 100° getrocknete, also noch nicht schwarz gewordene Gemenge wurde erst 4 Tage lang mit kaltem, dann 30 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. erhitzt, wobei es sich nach 4stündigem Kochen ebenfalls schwarz färbte. U. d. M.: Hauptmasse schwarz und krystallinisch; stellenweise rothe, ganz vereinzelt etwas weisse Substanz.

0,3290 Grm. Subst. = 0,6580 Grm. SO_4Ba = 27,47% S.

Eine weitere Quantität der bei 100° getrockneten, rothen Substanz wurde jetzt mit CS_2 $2^1/_2$ Monate lang in der Kälte

extrahirt, wobei sie roth blieb und auch beim Trocknen im Salzbade ihre Farbe nicht veränderte, im Schwefelgehalte aber mit dem schwarz gewordenen Präparate übereinstimmte.

0,3610 Grm. Subst. = 0,7260 Grm. SO_4Ba = 27,62% S.

Eigentümlicher Weise macht sich auch hier ein dem Versuche 25 entsprechender und durch denselben weissen Körper verursachter Mindergehalt an Schwefel bemerklich.

Zusammenstellung.

Versuch 25 A II (4).			Versuch 26 A II (5).			Versuch 28.		
GS_{110}		a_{110}	GS_{110}		a_{110}	GS_{110}	a_{110}	
27,67	M(2) 27,72*	27,36	39,13	M(2) 39,20	28,58	41,54	27,47	M(2) 27,55
27,77			39,26				27,62	

* Der erst abgeschiedene Schwefel ist vor der Fällung des Antimons abfiltrirt worden.

Versuch 28 bestätigt die Richtigkeit der Gleichung: $Sb_2S_5 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,SH_2 + 2\,S$ und beweist, dass auch in diesem Falle die abgeschiedenen 2 Mol. Schwefel in CS_2 löslich sind.

Er ergiebt ferner, dass ein aus $Sb_2S_3 + 2\,S$ bestehendes Gemisch schon bei der Temperatur von 110° schwarz werden kann und endlich zeigt er, dass beim Auflösen des Antimonpentasulfides in concentrirter Salzsäure genau derselbe klumpige Schwefel zur Abscheidung gelangt, wie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark salzsaure Antimonsäurelösung, und um diesen Beweis zu erbringen, ist der Versuch in erster Linie ausgeführt worden.

Dieser klumpige Schwefel bildet nämlich eine harzige, stark klebrige, dabei aber krystallinische Masse, mit eigenthümlichem, penetrantem, an angebrannten Kautschuk erinnerndem Geruch. Unter Wasser und Salzsäure, sowie beim Liegen an der Luft erhärtet er mit der Zeit und stellt bei 98° getrocknet eine spröde, aus zusammenhängenden Kryställchen bestehende, matte, braungelbe Substanz dar, aus der beim Zerreiben in der Achatschaale Schwefelwasserstoff in zu grosser

Menge entweicht, als dass es sich um eingeschlossene Gasquantitäten handeln könnte.

Alle diese Eigenschaften deuten nun darauf hin, dass neben der Abscheidung von Schwefel die Bildung von Wasserstoffsupersulfid stattgefunden hat, welches ja in ganz analoger Weise aus Kalium- oder Calciumpentasulfid und Chlorwasserstoffsäure dargestellt wird.

Das an und für sich flüssige Schwefelperoxyd vermag grosse Menge von Schwefel zu lösen, wodurch es zähflüssig wird und wenn es sich, wie im gegebenen Falle, in geringer Menge neben grossen Quantitäten von Schwefel bildet, verleiht es diesem die an dem klumpigen Schwefel wahrgenommenen Eigenschaften.

Ein mit dem beschriebenen identischer Schwefel ist anstatt Schwefelperoxyd erhalten worden, als nach Berthelot's Angaben[1]) hergestellte Mehrfachschwefelalkalilösung in grosser Menge mit einem Male in halbconcentrirte Chlorwasserstoffsäure eingeschüttet wurde. Dabei trat — vermuthlich in Folge des zu raschen Eingiessens — eine starke Temperaturerhöhung ein, so dass sich ein Theil des gebildeten Wasserstoffpersulfides unter Abscheidung von Schwefel zersetzte, der von dem nicht zersetzten Theil in klebrige Klumpen verwandelt wurde. Mehrfache Versuche, das Persulfid hieraus wieder zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit des Körpers in $SH_2 + S$.

Unterstützt wird die Annahme der Persulfidbildung fernerhin dadurch, dass beim Auflösen der Niederschläge C und D, welche kein oder wenig Pentasulfid enthalten, ein Zusammenballen des Schwefels nicht resp. nur in geringem Maasse beobachtet wurde. Wird durch das vorstehend Angeführte der Beweis für die Bildung des Schwefelperoxydes als erbracht angesehen, so ist damit auch nachgewiesen, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark salzsaure Antimonsäurelösung — weil dabei der klumpige Schwefel auftritt — zunächst Fünffachschwefelantimon entstehen muss:

$$2SbCl_5 + 5SH_2 = 10HCl + Sb_2S_5,$$

welches aber in statu nascendi, ohne dass die Sulfidbildung dem Auge sichtbar ist, von der starken Säure zu Trichlorid

[1]) Ann. Chim. phys. [3] 49, 450.

unter Abscheidung von 2 Mol. Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff gelöst wird.

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3SH_2 + 2S \text{ resp. partiell}$$
$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 2SH_2 + S_2H_2 + S.$$

Die Abscheidung des Schwefels beruht also hier auf keiner directen Reductionswirkung des Schwefelwasserstoffs, und der Process verläuft so, als ob fertig gebildetes Pentasulfid in concentrirter Salzsäure gelöst würde, wodurch die Uebereinstimmung der Versuche 25 und 28 erklärt wird.

Nicht ganz unwichtig wird die event. Bildung des Persulfides deshalb, weil Antimonpentasulfid nach Versuch 11 schon in kalter, verdünnter Salzsäure löslich ist. Man hat also — wie dort erwähnt — mit der Möglichkeit zu rechnen, dass bei der Fällung des Sulfides aus einer salzsauren Flüssigkeit nach Bunsen ein Theil des Niederschlages wieder in Lösung geht, wobei dann S_2H_2 entsteht. Nun hat allerdings diese jedenfalls nur in unbedeutender Menge entstehende Verbindung auf den Schwefelgehalt des Niederschlages keinen Einfluss, da sie — wie erprobt — sowohl durch die Extraction mit CS_2, als auch beim Zerreiben des getrockneten, nicht extrahirten Sulfides unter Entweichen von SH_2 vollständig zersetzt wird. Dagegen ist eine oxydirende Wirkung auf die entstehende Schwefelantimonverbindung nicht undenkbar.

Es erschien daher nöthig, einige in dieser Richtung sich bewegende Untersuchungen zu veranstalten.

1) Um in der Bunsen'schen Lösung selbst grössere Mengen von Persulfid zu erzeugen, wurde eine nach Liebig[1]) dargestellte Mehrfachschwefelcalciumlösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das gleiche Volumen Mehrfachschwefelcalcium hinzugefügt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und das klare Filtrat in ein halb so grosses Volumen Bunsen'scher Lösung (mit 26,23 % freier Säure) eingeschüttet.

Die Fällung des Antimons erfolgte sofort. In dem Niederschlag liess sich das flockige, orangerothe Sulfid neben dem in grossen Mengen abgeschiedenen, sandigen oder klumpigen, dabei dunkelroth gefärbten Schwefel unterscheiden. Weder

[1]) Ann. Pharm. 2, 29.

durch Dekantation, noch durch Auswaschen konnte der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig beseitigt werden.

Getrocknet und zerrieben resultirt eine lichtorange elektrische Substanz, welche

a_{110}. 24 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt wurde.

0,2615 Grm. Subst. = 0,6530 Grm. SO_4Ba = 34,29 % S.

2) In 1 Vol. derselben Bunsen'schen Lösung wurden 2 Vol. der Mehrfachschwefelcalciumlösung eingeschüttet und, da hierdurch nur ein Theil des Antimons zur Fällung gelangte, noch Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Für den Niederschlag gilt das unter 1) Gesagte.

a_{110}. Nach 24stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,5190 Grm. Subst. = 1,3040 Grm. SO_4Ba = 34,51 % S.

3) In eine Bunsen'sche Lösung mit 18,39 % freier Säure wurde direct öliges, nach Liebig[1]) dargestelltes S_2H_2 eingeschüttet und hierauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Antimon zur Fällung gebracht. Als jetzt der Niederschlag behufs Dekantation mit $1^1/_2$ Lit. Wasser überschüttet wurde, erfuhr das auf den Boden gesunkene Persulfid eine theilweise Zersetzung und erschien — genau so wie der Schwefel bei der Zersetzung des Pentasulfides durch concentrirte Salzsäure — als schwammige, roth überzogene Masse an der Oberfläche, von wo es nach einiger Zeit entfernt worden ist.

Der Antimonniederschlag ist orangeroth und stark elektrisch.

a_{110}. Nach 24stündiger Extraction mit siedendem CS_2.

0,3430 Grm. Subst. = 0,8860 Grm. SO_4Ba = 35,47 % S.

Das aus derselben Lösung unter normalen Verhältnissen gefällte Sulfid

A II (2) Versuch 23 enthält nach der Extraction M (4) = 35,21 % S.

4) Endlich wurde noch eine wässrige Lösung von pyroantimonsaurem Kali mit flüssigem Wasserstoffpersulfid versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff übersättigt.

Auch hier stieg das Persulfid auf Zusatz von Wasser an die Oberfläche und wurde entfernt.

---

[1]) Ann. Pharm. 2, 29.

Der getrocknete Niederschlag ist rothbraun und sehr stark elektrisch, während die normalen Sulfide der Gruppe C letztere Eigenschaften nicht aufweisen.

a_{110}. Nach 30stündiger Extraction mit siedendem CS_2.

0,4075 Grm. Subst. = 0,8500 Grm. SO_4Ba = 28,64 % S.

Der Schwefelgehalt entspricht den normalen, aus pyroantimonsaurem Kali gefällten und extrahirten Niederschlägen.

Obgleich also in allen 4 Fällen das Antimonpentasulfid in Gegenwart von grossen Persulfidmengen zur Fällung gebracht wurde, stimmt der Schwefelgehalt der extrahirten Niederschläge mit dem entsprechender, normaler Präparate überein, woraus sich ergiebt, dass Persulfid auf Schwefelantimon in statu nascendi keinerlei Wirkung ausübt. Nebenbei zeigen die Versuche die vollkommene Löslichkeit des zum Theil in ganz bedeutenden Mengen abgeschiedenen (überschüssigen) Schwefels in Schwefelkohlenstoff.

A III. Antimonpentasulfid aus der Bunsen'schen Lösung bei Temperaturen unter 0° gefällt.

Versuch 29 A III (1):

Um zu erproben, ob bei Anwendung von Kälte Pentasulfide erhältlich sind, welche dem Schwefelkohlenstoff gegenüber eine grössere Beständigkeit zeigen als die bisher bei etwa 15° gefällten Niederschläge, wurde in 700 Ccm. einer gekühlten Bunsen'schen Flüssigkeit mit 10 % freier Säure ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

Die Temperatur der Antimonlösung beträgt beim Beginne des Einleitens — 5°, am Schlusse — 12°, das Einleiten selbst dauerte 3 Stunden.

Der flockige, sich rasch zu Boden setzende Niederschlag schrumpft beim Trocknen zu hellorangen, matten Stücken zusammen, die beim Reiben etwas Glanz erhalten und wenig elektrisch sind.

GS_{110}: 0,4795 Grm. Subst. = 1,4240 Grm. SO_4Ba = 40,78
0,3515 „ „ = 1,0400 „ „ = 40,64 M(2) 40,71 % S.

b_{110}. Der feuchte Niederschlag ist einer 8tägigen Extraction mit kaltem Alkohol unterzogen worden, der eine 24-

ständige Behandlung mit siedendem CS_2 a. Rk. folgte; endlich wurde er durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in schwarzes Trisulfid umgewandelt.

Angewendete Substanz = 0,1770 Grm.,
daraus erhalten Sb_2S_3 = 0,1555 „
Differenz = 0,0215 Grm.,
entsprechend 0,1851 Grm. Sb_2S_5,
ab 0,1770 „ angewendetes Sb_2S_5.
Differenz = — 0,0081 Grm.

Demnach enthält der Niederschlag:

0,1344 Grm. = 75,93 % Sb_2S_5 mit 30,37 % S und
0,0376 „ = 24,07 „ Sb_2S_3 mit 6,88 „ S.
0,1770 Grm. mit 37,25 % S.

c_{110}. Die Extraction nach Bunsen wurde unter Benutzung einer schwach wirkenden Saugvorrichtung ausgeführt. Hellorange, spröde, sehr stark elektrisch.

0,3170 Grm. Subst. = 0,8910 Grm. SO_4Ba = 38,60 % S,

worauf eine andauernde Extraction vorgenommen wurde, bei der die Substanz 2 Monate lang mit kaltem und 36 Stunden lang mit siedendem CS_2 in Berührung blieb.

0,3705 Grm. Subst. = 1,0010 Grm. SO_4Ba = 37,07 % S.

(Kann jetzt als a_{110} bezeichnet werden.)

Versuch 30 A III (2):

Aus einer auf — 15° abgekühlten Bunsen'schen Flüssigkeit wurde das Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden.

GS. Der flockige, hellorange Niederschlag wurde i. E. über H_2SO_4 getrocknet.

0,5230 Grm. Subst. = 1,526 Grm. SO_4Ba = 40,07 % S.

a. Darauf wurde 12 Stunden lang mit CS_2 a. Rk. erhitzt und wieder über H_2SO_4 getrocknet.

0,4220 Grm. Subst. = 1,1800 Grm. SO_4Ba = 38,41 % S.

Der über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag wurde ausserdem:

a_{110}. 1) erst 15 Stunden lang auf 50° erhitzt, dann 4 Monate lang mit kaltem CS_2 extrahirt und bei 110° getrocknet.

0,4170 Grm. Subst. = 1,1590 Grm. SO_4Ba = 38,18 % S.

2) erst 15 Stunden lang auf 70° erhitzt und ebenfalls 4 Monate lang mit kaltem CS_2 behandelt.

0,4420 Grm. Subst. = 1,2270 Grm. SO_4Ba = 38,12 % S.

3) erst 15 Stunden lang auf 90° erhitzt und wie oben extrahirt.

0,3650 Grm. Subst. = 1,0130 Grm. SO_4Ba = 38,12 % S.

Zusammenstellung.

A III (1) Versuch 29.

GS_{100}		a_{110}	b_{110}	c_{110}
40,78				
	M(2) 40,71	37,07	37,25*)	38,60
40,64				

* im CO_2-Strom erhitzt.

A III (2) Versuch 30.

GS_{110}	a	a_{110}**
		38,18
40,07	38,41	38,12 M (3)38,14
		38,12

** Die Resultate a_{110} haben bei Versuch 6 S. 166 Verwendung gefunden.

Hiernach geben auch die bei Temperaturen unter 0° gefällten Niederschläge einen Theil ihres Schwefels an CS_2 ab.

A IV. Antimonpentasulfid, aus der Bunsen'schen Lösung bei Temperaturen von 60°—80° gefällt.

Versuch 31 A IV (1):

1 Lit. Bunsen'scher Lösung mit 6,45 % freier Säure wurde auf 75° erwärmt und mit einem Schwefelwasserstoffstrom gesättigt. Das Einleiten des Gases dauerte 3 Stunden, die Temperatur der Flüssigkeit schwankte zwischen 75° und 80°.

Der dunkelorangerothe, feinflockige Niederschlag setzt sich rasch zu Boden; die Flüssigkeit klärt sich aber dadurch nicht: sie bleibt durch fein suspendirten Schwefel milchig trübe. Dieser Schwefel lief — trotz wiederholten Filtrirens — durchs Filter und ist wohl aus diesem Grunde der Gesammtschwefelgehalt zu niedrig gefunden worden.

GS_{110}. Dunkelorange und elektrisch. U. d. M. amorph und nahezu homogen; nur ganz vereinzelt sind weisse Pünktchen bemerklich.

0,3990 Grm. Subst. = 1,1195 Grm. SO_4Ba = 38,53
0,3105 „ „ = 0,8670 „ „ = 38,35 } M(2) 38,44 % S.

a_{110}. 8 Tage lang mit kaltem, 30 Stunden lang mit siedendem CS_2 extrahirt.

0,5215 Grm. Subst. = 1,0820 Grm. SO_4Ba = 28,50 % S.

Zusammenstellung.

GS_{110}	a_{110}
38,53 M(2) 38,44 38,35	28,50

Versuch 32.

Verwendung findet eine Bunsen'sche Lösung mit 23,92 % freier Säure.

25 Ccm. resp. 11 Ccm. derselben wurden mit je 250 Ccm. einer entsprechend verdünnten Salzsäure versetzt, so dass Lösungen mit annähernd 5 %, 10 %, 12,5 % und 15 % freier Säure resultirten, aus denen das Antimon nach A I, A II, A III und A IV zur Fällung gebracht worden ist.

Bei jedem Versuche dauerte die Einwirkung des gleichmässig starken Schwefelwasserstromes eine Stunde und betrug die Flüssigkeitsmenge 275 Ccm. resp. 266 Ccm.

Die Niederschläge sind 12 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt worden.

A I: 250 Ccm. der passend verdünnten Salzsäure wurden 1 Stunde lang mit SH_2 gas gesättigt, 11 Ccm. der Bunsen'schen Lösung unter Umschütteln eingegossen und nach 5 Minuten filtrirt.

a_{110}. Die Flüssigkeit enthält:

4,26 % freie Säure:	0,4455	Grm.	Subst.	= 1,1890	Grm.	SO_4Ba	= 36,65	M(2) 36,66 % S,
	0,4670	„	„	= 1,2465	„	„	= 36,66	
9,54 „ „ „	0,3240	„	„	= 0,8680	„	„	= 36,71	M(2) 36,82 „ S
	0,4230	„	„	= 1,1370	„	„	= 36,92	
12,16 „ „ „	0,3950	„	„	= 1,0930	„	„	= 38,00	M(2) 38,14 „ S,
	0,3850	„	„	= 1,0730	„	„	= 38,27	
15,12 „ „ „	0,5135	„	„	= 1,4170	„	„	= 37,89	M(2) 38,00 „ S.
	0,4530	„	„	= 1,2570	„	„	= 38,11	

A II: 25 Ccm. der Bunsen'schen Lösung wurden mit 250 Ccm. Salzsäure verdünnt und 1 Stunde lang Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

a_{110}. Die Flüssigkeit enthält:

5,43 % freie Säure:	0,4540 Grm. Subst.	= 1,1910 Grm. SO_4Ba	= 36,03	M(2) 36,09 % S,
	0,4810 „ „	= 1,2660 „ „	= 36,15	
9,61 „ „ „	0,5090 „ „	= 1,3365 „ „	= 36,06	M(2) 36,01 „ S,
	0,4365 „ „	= 1,1430 „ „	= 35,96	
13,23 „ „ „	0,4150 „ „	= 1,1330 „ „	= 37,50	M(2) 37,47 „ S,
	0,4530 „ „	= 1,2350 „ „	= 37,44	
15,19 „ „ „	0,3970 „ „	= 1,0100 „ „	= 34,93	M(2) 35,05 „ S.
	0,3660 „ „	= 0,9370 „ „	= 35,16	

A III: 250 Cm. der verdünnten Salzsäure wurden bei -8^0 1 Stunde lang mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, 11 Ccm. der Bunsen'schen Lösung eingeschüttet und nach $^1/_4$ Stunde filtrirt.

a_{110}. Die Flüssigkeit enthält:

4,26 % freie Säure:	0,3380 Grm. Subst.	= 0,8680 Grm. SO_4Ba	= 35,27	M(2) 35,36 % S,
	0,4600 „ „	= 1,1870 „ „	= 35,44	
9,54 „ „ „	0,3370 „ „	= 0,8860 „ „	= 36,11	M(2) 36,18 „ S,
	0,3550 „ „	= 0,9370 „ „	= 36,25	
12,16 „ „ „	0,4075 „ „	= 1,1000 „ „	= 37,07	M(2) 37,06 „ S.
	0,5660 „ „	= 1,5270 „ „	= 37,05	

A IV: 250 Ccm. verdünnte HCl und 25 Ccm. der Bunsen'schen Lösung wurden bei einer Temperatur von 65^0—75^0 eine Stunde lang mit SH_2 gesättigt.

a_{110}. Bei 5,43 % freier Säure:

0,6460 Grm. Subst.	= 1,4000 Grm. SO_4Ba	= 29,76	M(2) 29,64 % S,
0,4530 „ „	= 0,9930 „ „	= 30,11	

bei 9,54 % freier Säure und einer Temperatur von 60—65°.

0,4550 Grm. Subst.	= 0,9445 Grm. SO_4Ba	= 28,51	M(2) 28,70 % S.
0,3395 „ „	= 0,7140 „ „	= 28,88	

Zusammenstellung.

Die Flüssigkeit enthält freie Säure ca.	A I	A II	A III	A IV
5 %	36,66	36,09	35,36	29,94
10 „	36,82	36,01	36,18	28,70
12,5 „	38,14	37,47	37,06	—
15 „	38,00	35,05	—	—

Hieraus folgt:

1. Sämmtliche Niederschläge — auch die bei Temperaturen unter 0° gefällten A III — sind Gemenge $xSb_2S_5 + y(Sb_2S_3 + 2S)$ und geben daher einen Theil ihres Schwefels an CS_2 ab.

2. Die Menge des Pentasulfides wächst mit zunehmendem Säuregehalt. Das Optimum liegt bei ca. 12,5% freier Säure.

3. Von dieser Concentration an nimmt die Menge des Pentasulfides mit wachsendem Säuregehalt wieder ab und zwar um so rascher, je länger der Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt. (A I ist nach 5 Minuten, A II nach 1 Stunde abfiltrirt worden.)

4. Aus einer auf 60°—80° erhitzten Antimonsäurelösung resultirt nicht Antimonpentasulfid, sondern $Sb_2S_3 + 2S$. Es beruht dies darauf, dass die zuerst entstehende pentavalente Schwefelverbindung in statu nascendi von der heissen Säure wieder vollkommen (oder nahezu vollständig) zersetzt wird. (Vergl. auch Versuch 30.)

A V. Antimonpentasulfid, aus oxydirtem liquor stibii chlorati (oder Butyrum Antimonii) gefällt.

Versuch 33 A V (1):

Liquor stibii chlorati wurde mit einem grossen Ueberschusse von chlorsaurem Kali versetzt und wiederholt mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf die Hälfte eingedampft.

Durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff erfolgte die Abscheidung des Antimons aus der vollkommen oxydirten und mit angesäuertem Wasser mässig verdünnten, ca. 10% freie Säure enthaltenden Lösung. Der Niederschlag ist flockig und orangeroth.

1) Gesammtschwefel:

GS. 0,1630 Grm. Subst. = 0,4730 Grm. SO_4Ba = 39,86*
0,3460 „ „ = 0,9950 „ „ = 39,50 } M(2) 39,68 % S.

GS_{120}. Die Substanz wurde bei 115°—120° getrocknet.

0,3248 Grm. Subst. = 0,9260 Grm. SO_4Ba = 39,16*
0,3480 „ „ = 0,9795 „ „ = 38,65 } M(2) 38,90 % S.

2) Der lösliche Schwefel:

a_{110}. Der getrocknete Niederschlag wurde 6 Tage lang mit kaltem CS_2 extrahirt:

0,3360 Grm. Subst. = 0,9130 Grm. SO_4Ba = 37,31 % S,

und abermals 7 Tage lang mit kaltem, 1 Stunde lang mit siedendem CS_2 behandelt.

0,3060 Grm. Subst. = 0,8280 Grm. SO_4Ba = 37,16 % S.

b_{110}. Die feuchte Substanz ist 6 Tage lang mit kaltem CS_2 extrahirt worden.

0,3200 Grm. Subst. = 0,8770 Grm. SO_4Ba = 37,64*
0,3400 „ „ = 0,9230 „ „ = 37,29

Die feuchte Substanz wurde erst 20 Tage mit kaltem Alkohol, dann 5 Tage mit kaltem und 2 Stunden mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,2955 Grm. Subst. = 0,8085 Grm. SO_4Ba = 37,58* } M(3) 37,50 % S.

$Alk._{110}$. Nach 20tägiger Extraction mit kaltem Alkohol:

0,2370 Grm. Subst. = 0,6650 Grm. SO_4Ba = 38,53*
0,2495 „ „ = 0,6950 „ „ = 38,26 } M(2) 38,39 % S.

Zusammenstellung.

GS und GS_{120}		a_{110}	b_{110}	$Alk._{110}$
39,86 *	M(2) 39,68	37,31 und abermals extrahirt	37,64 *	38,53 *
39,50			37,29 M(3) 37,50	M(2) 38,39
39,16 *	M(2) 38,90	37,16	37,58 *	38,26
38,65				

In den mit * bezeichneten Präparaten ist das Antimon vor der Fällung des schwefelsauren Baryts nicht abgeschieden worden.

A VI. Antimonpentasulfid, aus Antimonpentachlorid hergestellt.

1. Concentrirtes Antimonpentachlorid gegen Schwefelwasserstoff.

Versuch 34:

In frisch hergestelltes, hellgelbes, an der Luft stark rauchendes Antimonpentachlorid wurde direct Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Die — dicke, weisse Salzsäuredämpfe entwickelnde — Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit blutroth, später hängt sich an der Kolbenwandung ein dicker, gelber Beschlag an und schliesslich wird das flüssige Pentachlorid in einen festen Körper umgewandelt.

Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde so lange fortgesetzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen, worauf eine feste, der Antimonbutter ähnliche, durch etwas Schwefelantimon gelb bis röthlich gefärbte Masse hinterblieb.

Nach Cloez[1]) entspricht die entstandene Verbindung der Formel $SbSCl_3$, wonach 2 At. Chlor des Pentachlorids durch 1 At. Schwefel ersetzt worden sind.

$$2\,SbCl_5 + 2\,SH_2 = 2\,SbSCl_3 + 4\,HCl.$$

2. Durch Weinsäurelösung verdünntes Antimonpentachlorid gegen SH_2.

Versuch 35:

In der wiederholt erwähnten Abhandlung Wilm's[2]) findet sich ein aus käuflichem Antimonpentachlorid gefälltes Antimonsulfid angeführt, das nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstff noch 24,8% S enthielt. Sein Schwefelgehalt betrug also ca. 4% weniger als derjenige des Trisulfides.

In den bisher erwähnten und auch in den späterhin aufgeführten Niederschlägen hat sich ein ähnlich niedriger Schwefelgehalt nicht vorgefunden. Es ist aus reinem, d. h. durch Antimonsauerstoffverbindungen nicht verunreinigtem Pentasulfide

[1]) N. Ann. Chim. Phys. **300**, 374.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **30**, 437.

nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff äussersten Falles Antimontrisulfid hinterblieben.

Eine genaue Wiederholung des Wilm'schen Versuches schien daher angezeigt und hat hierbei ebenfalls „käufliches" Antimonpentachlorid, das in Weinsäurelösung eingegossen wurde, Verwendung gefunden.

Unter starkem Aufzischen resultirte eine klare, nach Chlor riechende Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist. Die zuerst fallende, flockige Abscheidung war mit einer hellgelben, krystallinischen Substanz vermischt, welche jedoch später, als der Antimonniederschlag stärker wurde, nicht mehr zu unterscheiden war, so dass die Fällung zum Schlusse von gleichmässiger Beschaffenheit und orangerother Farbe erschien.

Getrocknet ist der Niederschlag hellorangegelb, spröde und stark elektrisch.

GS_{110}. 0,4135 Grm. Subst. = 1,1950 Grm. SO_4Ba = 39,69% S.

a_{110}. 3 Tage lang mit kaltem, 18 Stunden lang mit siedendem CS_2 behandelt.

0,4095 Grm. Subst. = 1,0200 Grm. SO_4Ba = 34,21% S.

Die vollkommen extrahirte Substanz enthält also etwa 10% Schwefel mehr, als das von Wilm unter gleichen Verhältnissen erhaltene Präparat.

3. Antimonpentachlorid beim Verdünnen mit Wasser.

Der beim Verdünnen von Antimonpentachlorid durch Wasser entstehende, weisse Niederschlag ist von H. Rose als Antimonsäurehydrat bezeichnet worden. Nach Fremy's[1]) Untersuchungen besitzt die — von ihm Metaantimonsäure genannte — weisse Substanz die Zusammensetzung $Sb_2O_5 . 4 H_2O$ und ist als Modification der Antimonsäure zu betrachten, von der sie sich durch ihre Löslichkeit in Säuren, Ammoniak und viel Wasser unterscheiden soll.

Nach Fittig[2]), Richter[3]) u. s. w. bildet sish Pyroanti-

[1]) N. Ann. Chim. Phys. 23, 407.
[2]) Grundriss der unorgan. Chemie, 3. Aufl. S. 116.
[3]) Lehrb. der anorgan. Chemie, 5. Aufl. S. 155.

monsäure und Chlorwasserstoffsäure: $2SbCl_5 + 7H_2O = Sb_2O_7H_4 + 10HCl$. Nach einer weiteren Lesart[1]) soll sich Antimonoxychlorid abscheiden:

$$SbCl_5 + 2H_2O = SbO_2Cl + 4HCl$$

und daraus beim Erhitzen mit Wasser Antimonsäure entstehen. Endlich findet man noch die Angabe, dass sich Antimonpentachlorid überhaupt nicht trübt, sondern klar bleibt, „wenn man es auf ein Mal mit einer grossen Wassermenge mischt."

Dieser weisse Niederschlag hat nun bei den zwei folgenden Versuchen Verwendung gefunden und aus diesem Grunde sollen die über seine Eigenschaften gemachten Beobachtungen hier Erwähnung finden:

Zu wiederholten Malen sind beim Verdünnen von Antimonpentachlorid mit Wasser Fällungen erhalten worden, welche alle von Fremy für seine Metaantimonsäure verlangten Eigenschaften aufwiesen, also in Salzsäure und Weinsäure leicht, in Ammoniak etwas löslich waren. Auch durch kaltes Wasser konnte eine theilweise, durch heisses Wasser eine vollkommene Lösung erzielt werden.

In verschiedenen anderen Fällen dagegen waren die Niederschläge in kaltem Wasser völlig, in heissem nahezu unlöslich und auch in Salzsäure und Weinsäure konnten nur durch anhaltendes Kochen Lösungen erzielt werden. Hierbei sei erwähnt, dass die Substanz nicht etwa längere Zeit unter Wasser gestanden hat, wodurch sie sich in die gewöhnliche Antimonsäure umwandeln soll, sondern sofort nach der Fällung filtrirt, ausgewaschen und geprüft worden ist.

Beim Einschütten von grösseren Pentachloridmengen in Wasser findet gewöhnlich eine nicht unbedeutende Erwärmung der Flüssigkeit statt, welche vermieden werden kann, wenn man die Chlorverbindung aus einem Tropfgläschen nach und nach in eine grosse Wassermenge unter Umrühren einträufelt. So gewonnene Fällungen wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Salpetersäure aufgenommen und die ausgeschiedene Antimonsäure abfiltrirt. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber entstand in diesen Lösungen kein Nieder-

[1]) z. B. in Roscoe u. Schorlemer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1. Aufl. S. 693.

schlag; sie blieben entweder vollkommen klar oder zeigten nach einiger Zeit höchstens ein schwaches Opalisiren, wonach die Bildung von SbO_2Cl ausgeschlossen erscheint.

Der beim Verdünnen des Antimonpentachlorids entstehende Niederschlag ist also Antimonsäure, welche — von der Wassermenge abhängig — in verschiedenen Modificationen vorliegen kann.

Das Klarbleiben des Pentachlorids auf Zusatz von sehr viel Wasser ist daher nicht unmöglich, obgleich es mir nicht gelungen ist, eine solche Lösung zu erzielen.

Falls die Verdünnung ohne wesentliche Temperaturerhöhung vor sich gegangen ist, enthält der Niederschlag nur Antimonsäure oder höchsten Spuren von Antimonoxyd. Hat jedoch die Fällung unter Erwärmung stattgefunden, so tritt eine theilweise Zersetzung der pentavalenten Verbindung in $SbCl_3 + 2\,Cl$ ein und die Flüssigkeit riecht nach Chlor. In solchen Fällen giebt der Niederschlag eine Antimonoxydreaction und kann chlorhaltig sein, indem das entstandene Trichlorid durch den grossen Wasserzusatz als Algarothpulver zur Abscheidung gelangte.

Eigenschaften der Pentasulfide A.

1. Die feuchten Niederschläge: Bei nicht allzu geringem Säuregehalt und genügendem Schwefelwasserstoffüberschuss kommen die aus saurer Lösung erzeugten Niederschläge der Gruppe A durchwegs in flockiger Form zur Abscheidung und setzen sich rasch zu Boden.

Die Farbe ist orangegelb bis orangeroth.

2. Die getrockneten Niederschläge: Beim Trocknen schrumpfen die Sulfide beträchtlich zusammen und bestehen aus spröden, matten Stücken, welche beim Reiben ziemlichen Glanz erhalten.

Die Farbe: Getrocknet schwankt die Farbe zwischen lichtorangegelb und dunkelorangeroth. Die bei Temperaturen unter 0° erzeugten Fällungen besitzen die hellsten, die aus heisser Lösung gefällten die dunkelsten Töne. Die bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 getrockneten Sulfide sind heller als die entsprechenden bei 110° getrockneten. Zwischen den extrahirten und den nicht extrahirten Präparaten desselben

Niederschlages ist kein oder ein unbedeutender Farbenunterschied bemerklich.

Elektrische Eigenschaft: Sie sind sämmtlich — wenn auch in verschiedenem Maasse — elektrisch.

Hygroskopische Eigenschaft: Sie sind nicht hygroskopisch.

Benetzbarkeit mit kaltem Wasser: Die mit Alkohol oder Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschene Substanz sinkt in kaltem Wasser unter, während die unextrahirte nicht oder nur sehr schwer benetzbar ist.

Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung: Sämmtliche mit Alkohol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff oder einem anderen Extractionsmittel behandelten Sulfide geben in alkalischer, entschwefelter Lösung mit ammoniakalischem Silber entweder sofort oder nach einiger Zeit schwarze Niederschläge, während die unextrahirten Präparate nicht reagiren.

Verhalten gegen Kalilauge in der Kälte: Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend gelb und wird nach einigen Minuten farblos. Die Lösung der Substanz vollzieht sich unter knisterndem Geräusch: Die rothe Farbe verblasst, die Substanz wird erst weiss, geht aber dann bis auf einen unbedeutenden, dunkelbraun, oft fast schwarz gefärbten Rückstand[1]) in Lösung.

Verhalten gegen Kalilauge beim Erwärmen: Beim Kochen färbt sich die wasserhelle Flüssigkeit meist etwas gelb. Der dunkle Rückstand geht in den seltensten Fällen vollkommen in Lösung.

Verhalten gegen kaltes, concentrirtes Ammoniak: Die Flüssigkeit kann sich gelb färben, wird aber dann nach einigen Tagen wieder farblos oder sie bleibt von vornherein ungefärbt. Die Substanz verblasst äusserst langsam und es hinterbleibt ein weisser, mitunter schwefelfreier Rückstand, während der grössere Theil des Sulfides in Lösung geht.

Mikroskopischer Befund: Nahezu sämmtliche Präparate, die später angeführten mit einbegriffen, sind einer mikro-

---

[1]) Während frisch gefällte, noch feuchte Pentasulfide in Kalilauge vollkommen löslich sind, trifft dies für die getrockneten Niederschläge nicht zu, indem diese bald einen grösseren, bald geringeren Rückstand hinterlassen. Wilm (Zeitschr. f. analyt. Chemie 30, 443 Fussnote) hat für Trisulfid Aehnliches beobachtet.

skopischen Prüfung unterzogen worden, wobei es sich ergab, dass Gemische von Fünffachschwefelantimon und Schwefel oder Antimonsäure mit Hülfe des Mikroskopes in ganz ungenügender Weise nachgewiesen werden können, wie ja auch bei den aus $Sb_2S_3 + 2S$ bestehenden Niederschlägen Versuch 26 und 28 erwähnt wurde, dass sie sich nicht merklich von normalen Sulfiden unterscheiden. Es beruht dies in erster Linie darauf, dass die fein vertheilten, aber an und für sich krystallinischen Beimengungen derartig vollkommen mit einer fest haftenden Pentasulfidkruste überzogen sind, dass sie sich auch nach dem Zerreiben und Schlemmen mit Wasser nicht als krystallinische Individuen erkennen lassen, sondern amorph erscheinen.

Dazu kommt ferner, dass Schwefelantimon in dünner Schicht und feiner Vertheilung eine ganz hellgelbe, von Schwefel nicht zu unterscheidende Farbe besitzt, weshalb man unter dem Mikroskope meistens eine fast einheitliche, amorphe Substanz auch dort erblickt, wo der Herstellung nach unbedingt Gemenge vorliegen müssen.

Sind Antimonsäure und Schwefel mikroskopisch nachweisbar, so lassen sie sich dadurch von einander unterscheiden, dass Erstere immer als matter, krystallinischer Körper ausfällt, der Schwefel aber durchwegs glänzende Krystallflächen aufweist, welche als stark lichtbrechende Punkte in die amorphe Masse eingebettet erscheinen, manchmal auch als parallele Streifen oder bänderartig aus dem Sulfidüberzug hervorblitzen. Mitunter findet sich — besonders in den aus saurer Lösung gefällten Niederschlägen — schwarzes, krystallinisches Trisulfid vor.

III. B. Antimonpentasulfid, aus Antimonsäure mittelst Schwefelwasserstoffs dargestellt.

B I. Die Fällung erfolgt aus einer Lösung von Antimonsäure in Weinsäure.

Versuch 36 B I (1):

Die Antimonsäure ist aus Antimonpentachlorid durch Verdünnen mit Wasser erhalten und nach dem Auswaschen im feuchten Zustande durch anhaltendes Kochen mit Weinsäure in Lösung gebracht worden.

Der Weinsäuregehalt der Flüssigkeit beträgt 18,12%. Das Einleiten des kräftigen Schwefelwasserstoffstromes dauerte 3 Stunden, worauf abfiltrirt wurde. Nachdem sich jedoch im Filtrat nach einigem Stehen abermals ein Niederschlag bildete, war eine zweite und aus demselben Grunde eine dritte Filtration nothwendig. Die verschiedenen Rückstände wurden vereinigt. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs machte sich nicht sofort, sondern erst nach einigen Secunden bemerklich. Die Abscheidung erfolgt nicht wie bisher in flockiger, sondern in sandiger Form.

Das im feuchten Zustande leuchtend hochrothe Sulfid erhält beim Trocknen eine orangerothe Farbe. Es ist spröde und stark elektrisch.

GS_{110}. 0,3875 Grm. Subst. = 1,1185 Grm. SO_4Ba = 39,64% S.

a_{110}. Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,4880 Grm. Subst. = 1,2820 Grm. SO_4Ba = 36,08% S.

BII. In Wasser suspendirte Antimonsäure wird durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt.

Versuch 37 BII (1):

Frisch gefälltes Antimonsäurehydrat wurde mit 350 Ccm. Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und unter häufigem Umschütteln mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wobei die weisse Substanz erst eine lichtgelbe, später hellorangegelbe und endlich orangerothe Farbe erhielt.

Nach 4stündigem Einleiten des Gasstromes wurde die Flüssigkeit auf 2 Lit. verdünnt und abermals 2 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die Antimonsäure hat sich dabei in einen gleichmässig orangerothen Körper umgewandelt, der in der Flüssigkeit fein suspendirt bleibt, sich auch nach 24stündigem Stehen nicht setzt und trübe durch jedes Filter läuft. Auf Zusatz von einigen Tropfen ganz verdünnter Salzsäure wurde er jedoch flockig und konnte jetzt ohne Schwierigkeit filtrirt und ausgewaschen werden.

Die getrocknete Substanz ist orangeroth, wenig spröde und elektrisch, u. d. M. amorph und, von vereinzelten weissen Pünktchen abgesehen, homogen.

GS_{110}. 0,5290 Grm. Subst. = 1,5500 Grm. SO_4Ba = 40,24 % S.

a_{110}. Das Sulfid wurde 8 Tage lang mit kaltem und 24 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt. Die weissen Pünktchen sind dadurch nicht verschwunden.

0,4050 Grm. Subst. = 0,9585 Grm. SO_4Ba = 32,50 % S.

Zusammenstellung.

Versuch 36 B I (1).		Versuch 37 B II (1)	
GS_{110}	a_{110}	GS_{110}	a_{110}
39,64	36,08	40,24	32,50

Die Sulfide der Gruppe B bilden den Uebergang von A zu C. B I (1), aus stark weinsaurer Lösung gefällt, entspricht im Wesentlichen den Niederschlägen A, während das aus neutraler Flüssigkeit gefällte B II (1) alle Eigenschaften der Präparate C aufweist.

IV. C. Antimonpentasulfid, aus der wässrigen Lösung antimonsaurer Salze mittelst Schwefelwasserstoff gefällt.

Da die Mehrzahl der antimonsauren Salze in Wasser unlöslich oder in Lösung leicht zersetzlich ist, kommen für die vorliegende Abhandlung ausschliesslich die Kaliumverbindungen und unter diesen wieder das Kaliumantimoniat SbO_3K und das pyrantimonsaure Kali $Sb_2O_7H_2K_2 + 6\,H_2O$ in Betracht.

Während die erstgenannte Verbindung nur bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Lösung gebracht werden kann, zeichnet sich das letzterwähnte, körnige, undeutlich krystallinische und in kaltem Wasser nahezu unlösliche Salz durch seine Leichtlöslichkeit in warmem Wasser von 50°—70° aus. Beim Erkalten scheidet sich — aus concentrirter Lösung ziemlich rasch, aus der verdünnten erst nach längerem Stehen — ein weisser Niederschlag ab, der nach Fremy die Zusammensetzung $SbO_3K + 5\,H_2O$ besitzt.

Bei der Gleichartigkeit der aus den zwei Kaliumantimoniaten gewonnenen Schwefelwasserstoffniederschläge sowohl bezüglich ihrer Beschaffenheit, als auch ihres Verhaltens gegen Schwefelkohlenstoff genügt die Beschreibung der aus pyroantimonsaurem Kali erzengten Pentasulfide. Ihr von den bisher erwähnten — aus saurer Lösung niedergeschlagenen — Sulfiden abweichendes Verhalten wurzelt in der Fällung aus neutraler, resp. alkalischer Flüssigkeit.

Da aus einer stark verdünnten Lösung des Antimoniats die colloidale, unbedingt durch jedes Filter laufende Modifikation des Schwefelantimons entsteht, ist eine gewisse Concentration der Flüssigkeit nicht zu umgehen. Wird diese jedoch zu stark gewählt, so scheidet sich entweder schon bei den ersten Gasblasen, sicher aber im Verlaufe des Processes, das oben genannte Kaliumsalz $SbO_3K + 5H_2O$ ab, so dass nur bei langandauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff und häufigem Umschütteln der Flüssigkeit ein einwandfreies Präparat erhalten werden kann.

Die Einwirkung des Fällungsmittels macht sich nicht sofort, sondern erst nach geraumer Zeit durch eine an der Oberfläche beginnende und sich langsam der übrigen Flüssigkeit mittheilende Gelbfärbung geltend. Dann erst tritt eine eigentliche Fällung ein, deren hellgelbe Farbe mit Ueberhandnahme des Schwefelwasserstoffs allmählich dunkler wird.

Die den Process zum Ausdruck bringende Gleichung:

$$3Sb_2O_7H_2K_2 + 18SH_2 = 2Sb_2Sb + 2SbS_4K_3 + 21H_2O$$

besagt, dass aus einer nicht angesäuerten Lösung nur zwei Drittel des in der Verbindung enthaltenen Antimons zur Abscheidung kommen, während der als Kaliumsulfantimoniat in Lösung bleibende Rest mittelst verdünnter Säuren gefällt werden kann (Niederschläge der Gruppe D). Aus genügend angesäuerter Lösung wird natürlich durch Schwefelwasserstoff die vollkommene Fällung des Antimons erzielt (Niederschläge der Gruppe E).

Bestätigung findet die angeführte Gleichung durch das Gewicht der aus 20 Grm. $Sb_2O_7H_2K_2 + 6$ aq. gewonnenen Fällungen, indem das mittelst SH_2 gefällte

Sb_2S_5 9,813 Grm., berechn. 9,874 Grm., und das aus dem Filtrate durch Säuren gefällte

Sb_2S_5 4,965 Grm., berechn. 4,936 Grm.,

14,778 Grm., berechn. 14,810 Grm., wog, wobei die Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 getrocknet worden sind.

Unvermischt sind beide Niederschläge nur dann erhältlich, wenn das Einleiten des Schwefelwasserstoffs unter Luftabschluss erfolgt, da das Kaliumsulfantimoniat bereits durch die Kohlensäure der Luft eine partielle Zersetzung erfährt.

CI. Antimonpentasulfid, aus einer nicht angesäuerten, wässrigen Lösung des pyroantimonsauren Kalis mittelst Schwefelwasserstoff gefällt.

Versuch 38 CI (1):

500 Ccm. einer eben erkalteten, klaren, 6%igen pyroantimonsauren Kalilösung wurden durch 10stündiges Einleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoffstromes zersetzt, wobei eine rothbraune, amorphe Substanz zur Abscheidung gelangte, welche sich trotz ihrer ausgesprochenen sandigen Beschaffenheit sehr langsam zu Boden setzte.

Auch nach längerem Stehen blieb die an der Oberfläche mit gelb und braun gefärbten Schwefelkryställchen bedeckte Flüssigkeit stark trübe, so dass von einer Dekantation abgesehen und der Niederschlag direct auf das Filter gebracht werden musste, dort aber durch das Auswaschen mit Wasser unter Benutzung einer Saugpumpe von einem leichten Schwefelwasserstoffgeruch nicht ganz befreit werden konnte.

Getrocknet von matter, rothbrauner Farbe, erlangte er beim Reiben einigen Glanz, unterscheidet sich von den bisherigen Präparaten durch seine geringe elektrische Eigenschaft und lässt u. d. M. vereinzelt weisse, mit glänzenden Krystallflächen versehene Substanz erkennen.

1) Gesammtschwefel:

GS. Nach 7tägigem Trocknen i. E. über H_2SO_4.

0,2885 Grm. Subst. = 0,8310 Grm. SO_4Ba = 39,56% S.

GS_{130}. Nach 4stündigem Trocknen bei 120°—130°.

0,5185 Grm. Subst. = 1,4820 Grm. SO_4Ba = 37,30% S.

2) In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel:

a_{110}. Die Trockensubstanz wurde 8 Tage lang mit kaltem, $^1/_4$ Stunde lang mit siedendem CS_2 a. Rk. behandelt.

0,5215 Grm. Subst. = 1,1115 Grm. SO_4Ba = 29,27 % S.

b. Das feuchte Sulfid ist 11 Tage lang mit kaltem und $^1/_4$ Stunde lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt worden.

0,4715 Grm. Subst. = 0,9765 Grm. SO_4Ba = 28,45 % S.

Das feuchte Sulfid wurde erst 9 Tage mit kaltem Alkohol, dann 3 Tage mit kaltem und $^1/_4$ Stunde mit siedendem CS_2 behandelt.

0,3250 Grm. Subst. = 0,7275 Grm. SO_4Ba = 28,39 % S,
0,2000 „ „ = 0,4130 „ „ = 28,36 „ S.

} M(3) 28,40 % S

c. Durch die Behandlung nach Bunsen unter Anwendung eines schwach wirkenden Saugapparates ergeben:

0,5360 Grm. Subst. = 1,2545 Grm. SO_4Ba = 30,61 % S.

Ohne Saugpumpe:

0,3840 Grm. Subst. = 0,8195 Grm. SO_4Ba = 29,31 % S.

Das letztgenannte Präparat ergiebt nach abermaliger Extraction mit CS_2, wobei es 5 Tage a. Rk. erhitzt wurde, aus

0,2200 Grm. Subst. = 0,4695 Grm. SO_4Ba = 29,28 % S.

} M(2) 29,30 % S.

3) In Alkohol löslicher Schwefel:

Alk. Durch 9tägige Extraction des feuchten Sulfides mit kaltem Alkohol.

0,5720 Grm. Subst. = 1,6210 Grm. SO_4Ba = 38,93 % S.

Alk. a. $Rk._{110}$. Durch 5tägiges Erhitzen mit siedendem Alkohol a. Rk.

0,2460 Grm. Subst. = 0,5240 Grm. SO_4Ba = 29,25 % S.

Der Mindergehalt des Präparates GS_{130} ist durch das 4-stündige Erhitzen auf 120°—130° verursacht.

Eigenthümlicher Weise und abweichend von allen sonstigen Beobachtungen enthalten die noch feucht mit CS_2 extrahirten Niederschläge b i. M(3) = 28,40 % S, während a_{110}, c. (ohne Saugpumpe) und Alk. a. $Rk._{110}$ i. M(4) = 29,25 % S aufweisen.

Zusammenstellung.

GS u. GS_{110}	a_{110}	b		c mit Saugpumpe	c ohne Saugpumpe	Alk.	Alk. a. $Rk._{110}$
39,56		28,45			29,31 und abermals extrahirt		
—	29,27	28,39	M (3) 28,40	30,61		38,93	29,25
37,30		28,36			29,28		

Versuch 39 CI (2):

2 Lit. einer 2procent. pyroantimonsauren Kalilösung wurden unter häufigem Umschütteln mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der sandige, sich nicht zu Boden setzende Niederschlag auf mehreren Filtern unter Benutzung der Saugpumpe mit Wasser ausgewaschen.

Er ist nicht elektrisch und von hellrothbrauner, nahezu orangerother Farbe.

1) Gesammtschwefelgehalt:

GS. 12 Tage lang i. E. über H_2SO_4 getrocknet.

0,5255 Grm. Subst. = 1,5395 Grm. SO_4Ba = 40,01
0,7130 „ „ = 2,0900 „ „ = 40,25 } M(2) 40,13 % S.

GS_{110}. 2 Stunden lang bei 108°—110° getrocknet.

0,5175 Grm. Subst. = 1,5120 Grm. SO_4Ba = 40,12 % S.

2) In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel:

a. Der 12 Tage lang i. E. über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag ist 1 Tag lang mit kaltem und 32 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt, dann wieder über H_2SO_4 getrocknet worden.

0,1665 Grm. Subst. = 0,3750 Grm. SO_4Ba = 30,98
0,2960 „ „ = 0,6700 „ „ = 31,03 } M(2) 31,00 % S.

a_{110}. Die bei 108°—110° getrocknete Substanz wurde 5 Tage lang mit kaltem und 12 Stunden lang mit siedendem CS_2 a. Rk. behandelt.

0,2035 Grm. Subst. = 0,4600 Grm. SO_4Ba = 31,05
0,2540 „ „ = 0,5760 „ „ = 31,14 } M(2) 31,09 % S.

b. Das feuchte Sufild hat eine 10tägige Behandlung mit kaltem und eine 7stündige Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk. erfahren:

0,1250 Grm. Subst. = 0,2835 Grm. SO_4Ba = 31,15 % S,
worauf abermals 60 Stunden lang mit CS_2 erhitzt worden ist.
0,2235 Grm. Subst. = 0,5030 Grm. SO_4Ba = 30,91 % S.
} M(2) 31,03 % S.

c. Nach Bunsen ohne Verwendung der Saugpumpe behandelt und i. E. über H_2SO_4 getrocknet.

0,2260 Grm. Subst. = 0,5255 Grm. SO_4Ba = 31,93 % S.
c_{110}. Ebenso; bei 110° getrocknet.
0,1460 Grm. Subst. = 0,3385 Grm. SO_4Ba = 31,76 % S.
} M(2) 31,85 % S.

3) In anderen Extractionsmitteln löslicher Schwefel:

$Alk._{110}$. Durch 14tägige Extraction des feuchten Niederschlages mit kaltem Alkohol.

0,4075 Grm. Subst. = 1,1340 Grm. SO_4Ba = 38,26 % S.

Alk. a. $Rk._{110}$. Durch 8tägiges Erhitzen des feuchten Sulfides mit Alkohol a. Rk.

0,2435 Grm. Subst. = 0,5440 Grm. SO_4Ba = 30,69 % S.

$Cf._{110}$. Der über H_2SO_4 i. E. getrocknete Niederschlag wurde 30 Stunden lang mit Chloroform a. Rk. erhitzt.

0,3830 Grm. Subst. = 0,8625 Grm. SO_4Ba = 30,92 % S.

$Bz._{110}$. Der ebenso getrocknete Niederschlag wurde 30 Stunden lang mit siedendem Benzol a. Rk. behandelt.

0,4640 Grm. Subst. = 1,0390 Grm. SO_4Ba = 30,75 % S.

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ergab dasselbe Präparat:

Gewicht der angewendeten Substanz = 03360 Grm.,
Gewicht des erhaltenen Sb_2S_5 = 0,3245 „
Differenz = 0,0115 Grm.,

daraus berechnet 0,3863 Grm. Sb_2S_5
ab 0,3360 „
Differenz = — 0,0503 Grm.

Daraus berechnet sich:

0,0719 Grm. = 21,39 % Sb_2S_5 = 8,56 % S
0,2641 „ = 78,61 „ Sb_2S_5 = 22,46 „ S
0,3360 Grm. mit 31,02 % S.

$Tp._{110}$. Das gleichfalls über H_2SO_4 i. E. getrocknete Sulfid ist 24 Stunden lang mit siedendem Terpentinöl a. Rk. gekocht worden, wobei es sich zusehends dunkler färbte, so dass schliesslich eine theils schwarze, theils dunkelbraune Substanz erhalten wurde.

0,3815 Grm. Subst. = 0,3680 Grm. SO_4Ba = 13,25 % S.

Zusammenstellung.

GS und GS_{110}	a und a_{110}	b	c und c_{110} ohne Saugpumpe	Alk.	Alk. a. $Rk._{110}$	$Cf._{110}$	$Bz._{110}$	$Tp._{110}$
40,01	30,93	31,15 und nochmals extrahirt	31,93				30,75	
40,25	31,08							
M(3) 40,19	M(4) 31,05	M(2) 31,03	M (2)31,85	38,26	30,69	30,92	M(2) 30,89	13,25
40,12	31,05	30,91	31,76				31,02 *	
	31,14							

* Im Kohlensäurestrom erhitzt.

Versuch 40 C I (3):

Eine abermalige Zersetzung des pyroantimonsauren Kalis durch Schwefelwasserstoff nahm den in Versuch 38 und 39 geschilderten Verlauf.

GS. 0,2885 Grm. Substanz = 0,8390 Grm. SO_4Ba = 39,95 % S.

a. Durch 8tägige Behandlung mit kaltem und $^1/_4$stündige Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk. ergaben

0,2660 Grm. Substanz = 0,5670 Grm. SO_4Ba = 29,28 % S.

Versuch 41 CI (4):

Als eine heiss gesättigte und eben wieder erkaltete pyroantimonsaure Kalilösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden sollte, verwandelte sie sich durch die erste Gasblase in einen dicken, weissen Brei, indem das Salz (resp. die Verbindung $SbO_3K + 5H_2O$) momentan wieder ausgeschieden wurde. Dessen ungeachtet wurde mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs fortgefahren und so nach und nach ein sandiger Körper erhalten, der sich durch eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe auszeichnete.

Die Oberfläche der Flüssigkeit ist wieder mit krystallinischem, braun überzogenem Schwefel bedeckt. Der Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit zu Boden und kann Anfangs durch Dekantation gereinigt werden. Beim nachfolgenden Auswaschen mit Wasser am Filter lässt sich in der aufgerührten Masse eine hellere und eine dunklere Substanz unterscheiden.

Beim Trocknen resultirt ein ganz weiches, lockeres, absolut nicht sprödes Präparat, das eine dunkelbraune Farbe besitzt, beim Reiben nicht den geringsten Glanz erhält und gar keine elektrische Eigenschaft zeigt.

GS_{110}. 0,4460 Grm. Subst. = 1,1930 Grm. SO_4Ba = 36,74 % S.

a_{110}. Nach 9stündiger Extraction mit siedendem CS_2:

0,4660 Grm. Subst. = 0,8840 Grm. SO_4Ba = 26,05
0,2645 „ „ = 0,5040 „ „ = 26,17 } M(2) 26,11 % S.

Durch den Gesammtschwefelgehalt und dadurch, dass beim Lösen des Niederschlages in Schwefelammonium ein bedeutender, weisser Rückstand hinterbleibt, ist erwiesen, dass hier eine reine Schwefelverbindung nicht vorliegen kann, dass also die vollständige Umwandlung der abgeschiedenen weissen Substanz in Sulfid nicht gelungen ist. Der unter dem Gehalt des Trisulfides liegende Schwefelbefund der extrahirten Substanz findet hierdurch seine Erklärung.

Eigenschaften der Pentasulfide der Gruppe C.

Die feuchten Niederschläge: Die Sulfide der Gruppe C, aus alkalischer Lösung gefällt, werden in sandiger Form abgeschieden und setzen sich nicht oder nur so langsam zu Boden, dass sie durch Dekantation nicht gereinigt werden

können. Die Farbe ist rothbraun. Die Oberfläche der Flüssigkeit ist nach der Zersetzung mit krystallisirtem Schwefel bedeckt.

Die getrockneten Niederschläge schrumpfen beim Trocknen unbedeutend ein und werden dabei nur wenig dunkler. Sie besitzen geringe Sprödigkeit und erhalten beim Reiben wenig Glanz.

Die Farbe variirt zwischen Hellrothbraun und Dunkelbraun. Sie ist von der Concentration der Lösung abhängig. Bei starker Verdünnung fallen hellere Sulfide, welche sich in geriebenem Zustande von den Niederschlägen A wenig unterscheiden, dagegen gelangen aus hoch concentrirten Lösungen tief dunkelbraun gefärbte Sulfide zur Fällung.

Elektrische Eigenschaft: Sie sind nicht oder ganz unbedeutend elektrisch.

Hygroskopische Eigenschaft: Sämmtliche Niederschläge dieser Gruppe sind hygroskopisch und macht sich diese Eigenschaft beim Wägen der Substanz auf dem Uhrglase stark bemerklich, während sie im offenen Wägeröhrchen kaum wahrnehmbar wird.

So wog ein bei 110° getrocknetes Sulfid	= 0,9360 Grm.
nach 10 Minuten	= 0,9430 „
nach weiteren 10 Minuten	= 0,9460 „
in ein Wägeröhrchen gebracht u. über H_2SO_4 getrocknet	= 0,9355 „
nach $^1/_2$ Stunde im offenen Röhrchen	= 0,9356 „
wieder aufs Uhrglas gebracht u. über H_2SO_4 getrocknet	= 0,9350 „
nach 10 Minuten	= 0,9415 „
nach weiteren 10 Minuten	= 0,9445 „ .

Benetzbarkeit mit Wasser: Sie sinken sofort im Wasser unter.

Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung: Die nicht extrahirten Sulfide geben keinen, die extrahirten sofort einen sehr starken, schwarzen Niederschlag.

Verhalten gegen Kalilauge: Die Farbe der nicht extrahirten Präparate verblasst auf Zusatz von Kalilauge und wird langsam weiss. Die Lösung gelingt nicht vollständig, indem ein weisser, die Flüssigkeit milchig trübender Rückstand hinterbleibt. Dagegen wird beim Erhitzen eine fast vollkommene — stark gelb gefärbte — Lösung erhalten.

Die extrahirten Niederschläge nehmen auf Zusatz von Kalilauge eine lichtgelbe Farbe an und gehen beim Erhitzen nicht vollständig in Lösung.

Die Flüssigkeit bleibt ganz oder nahezu farblos.

Verhalten gegen concentrirtes Ammoniak in der Kälte: Ueberschüttet man die nicht extrahirten Sulfide mit concentrirtem Ammoniak, so färbt sich dieses intensiv gelb und wird erst nach mehreren Tagen farblos. Die Substanz bleibt Anfangs unverändert, wird aber allmählich, meist erst nach einigen Wochen oder Monaten, vollkommen weiss. Die extrahirten Niederschläge verhalten sich ebenso, doch färben sie das Ammoniak nicht; es bleibt wasserhell.

Mikroskopischer Befund: Trotz ihres grossen Gehaltes an extrahirbarem Schwefel, der beim Ausfällen zum Theil auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, unterscheiden sich die Niederschläge C u. d. M. nicht von den Sulfiden A. Es gilt das dort Gesagte.

V. D. Antimonpentasulfid, aus wasserlöslichen Sulfantimoniaten mittelst Säuren gefällt.

Von den der Formel $3\,R''S\,.\,Sb_2S_5$ entsprechenden Sulfantimoniaten sind nur die Alkalisalze wasserlöslich, alle Uebrigen ganz oder nahezu unlöslich. Da das Ammoniaksalz in wässriger Lösung sehr leicht zersetzlich ist, beschränken sich die nachfolgenden Versuche auf die aus einer wässrigen Lösung des Kalisalzes $SbS_4K_3 + 9\,H_2O$ bestehenden Filtrate der Niederschläge C und das zur Darstellung des Pentasulfids häufig verwendete Schlippe'sche Salz $SbS_4Na_3 + 9\,H_2O$, zu deren Zersetzung verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, sowie Kohlendioxyd Verwendung gefunden haben:

$$2\,SbS_4Na_3 + 3\,SO_4H_2 = Sb_2S_5 + 3\,SH_2 + 3\,SO_4Na_2.$$

Obgleich nach Gmelin[1]) durch Kohlensäure aus Sulfantimoniaten nur der grössere Theil des Antimons abgeschieden wird, sind bei genügend langem Einleiten eines kräftigen Gasstromes vollständige Fällungen erzielt worden, wogegen die Kohlensäure der Luft auch bei mehrwöchentlicher Einwirkung

[1]) Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., II. Bd., S. 789.

nur eine theilweise Zersetzung bewirkte, bei der neben Antimontrisulfid auch unterschwefligsaures und kohlensaures Alkali entstehen soll.[1])

Sulfantimonsaure Salze können jedoch, wie es sich gezeigt hat, auch durch Schwefelwasserstoff eine theilweise Zersetzung erfahren. Leitet man nämlich in eine wässrige Lösung des Schlippe'schen Salzes längere Zeit einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein oder lässt man das von den Niederschlägen C abfiltrirte — mit Schwefelwasserstoff übersättigte — Filtrat einige Tage stehen und behandelt es dann aufs Neue mit Schwefelwasserstoff, so wird ein Theil des Antimons zur Fällung gebracht. Nach einigen Tagen lässt sich dann ein zweiter, event. sogar ein dritter Niederschlag erzielen. Häufig aber ist nach der ersten Fällung bei erneuerter Gaszufuhr Anfangs nur eine starke Schwefelabscheidung und erst einige Stunden später ein unbedeutender Antimonniederschlag erzielt worden. Der abgeschiedene Schwefel kann innerhalb 12—24 Stunden von der Flüssigkeit wieder gelöst werden. Eine vollständige Fällung des Antimons ist auf diese Weise nicht erreicht worden. Jedenfalls enthält die Sulfantimonlösung nach partieller Abscheidung des Antimons durch Schwefelwasserstoff freies Alkalisulfid, welches den — durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstehenden — Schwefel aufnimmt und sich in Polysulfid umwandelt. Weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff wird dann das Polysulfid wieder zersetzen und der hierbei abgeschiedene Schwefel von der alkalisulfidhaltigen Flüssigkeit mit der Zeit ganz oder theilweise wieder in Lösung gebracht werden.

Wird daher aus einer solchen polysulfidhaltigen Lösung das Antimon durch verdünnte Säuren gefällt, so muss mit der Schwefelantimonverbindung überschüssiger Schwefel abgeschieden, der Gesammtschwefelgehalt daher zu hoch gefunden werden, wie dies in Versuch 42 gezeigt werden soll.

Alle aus Antimoniaten mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge sind nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff sehr stark trisulfidhaltig.

---

[1]) Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., II. Bd., S. 763.

Ihre Farbe variirt zwischen Braungelb und Dunkelrothbraun und ist um so heller, je geringer der Sulfantimoniatgehalt der Flüssigkeit ist. Wie früher erwähnt wurde, verhalten sich die aus pyroantimonsaurem Kali erhaltenen Fällungen ebenso, vermuthlich deshalb, weil bei der Zersetzung dieses Salzes durch Schwefelwasserstoff Kaliumsulfantimoniat entsteht.

Dass ein durch Schwefelwasserstoff gefällter Antimonniederschlag in der sulfantimoniathaltigen Flüssigkeit nach ziemlich kurzer Kochdauer wieder in Lösung zu bringen ist, muss auf deren Gehalt an Alkalisulfid zurückgeführt werden.

DI. Antimonpentasulfid, aus einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfantimoniat (Filtrat von CI) mittelst verdünnter HCl oder SO_4H_2 gefällt.

Versuch 42 DI (1):

In das bei Versuch 39 abfallende Filtrat, das nach längerem Stehen in Folge von Schwefelabscheidung milchig trübe geworden war, ist abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet und nochmals ein Sulfidniederschlag erhalten worden, obgleich sich vorher beim Stehenlassen der von Versuch 39 her mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung kein Antimon abgeschieden hatte. Die Filtration lieferte eine klare gelbgefärbte, alkalische Flüssigkeit, welche auf 2 Lit. verdünnt und mit einigen Kubikcentimetern 2procent. HCl versetzt wurde.

Der sofort ausfallende, orangerothe Niederschlag erhielt in dem Moment, wo ein kleiner Säureüberschuss vorhanden war, eine flockige Form und setzte sich, wenn auch langsam, zu Boden. Beim Trocknen schrumpft die Substanz stark zusammen und nimmt eine dunklere, blutrothe Farbe an. Beim Reiben erhält sie ziemlichen Glanz und wird braunroth. Die elektrische Eigenschaft macht sich wenig bemerklich, die Sprödigkeit ist gering.

1) Gesammtschwefel:

GS. 0,4500 Grm. Subst. = 1,3455 Grm. SO_4Ba = 41,07
0,2920 „ „ = 0,8740 „ „ = 41,10 M(2) 41,09 % S.

2) In CS_2 löslicher Schwefel:

a_{110}. Die i. E. über SO_4H_2 getrocknete Substanz wurde 4 Tage lang mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,2500 Grm. Subst. = 0,6160 Grm. SO_4Ba = 33,84 % S.

b_{110}. Die feuchte Substanz hat eine 10tägige Behandlung mit kaltem und eine 18stündige mit siedendem CS_2 a. Rk. erfahren.

0,2280 Grm. Subst. = 0,5550 Grm. SO_4Ba = 33,43 % S.

Versuch 43 D I (2):

Verwendung findet das Filtrat C I (3) Versuch 40.

Die Zersetzung erfolgt durch eine berechnete Menge Schwefelsäure, welche stark verdünnt in die Lösung langsam eingegossen wurde, so dass diese zum Schlusse eine ganz schwachsaure Reaction zeigte.

Der voluminöse, flockige Niederschlag ist von orangerother Farbe und besitzt getrocknet die an vorstehendem Niederschlage D I (1) beobachteten Eigenschaften.

GS. 0,2780 Grm. Subst. = 0,8100 Grm. SO_4Ba = 40,00 % S.

a. Die über SO_4H_2 i. E. getrocknete Substanz wurde 6 Monate lang mit kaltem und $^1/_4$ Stunde lang mit siedendem CS_2 a. Rk. behandelt, dann wieder über SO_4H_2 zur Trockne gebracht.

0,3530 Grm. Subst. = 0,8550 Grm. SO_4Ba = 33,24 % S.

Zusammenstellung.

Versuch 42 D I (1).

GS	a_{110}	b_{110}
41,07 M(2) 41,09 41,10	38,84	33,43

Versuch 43 D I (2).

GS	a
40,00	33,24

Der hohe Gesammtschwefelgehalt des Niederschlages D I (1) hat bereits oben seine Erklärung gefunden.

D II. Antimonpentasulfid, aus einer wässrigen Lösung des Schlippe'schen Salzes mittelst verdünnter SO_4H_2 gefällt.

Versuch 44 D II (1):

In eine klare, wässrige Lösung des Schlippe'schen Salzes $SbS_4Na_3 . 9$ aq. wurde ganz verdünnte SO_4H_2 bis zur schwach sauren Reaction in dünnem Strahle eingegossen.

Der orangerothe, flockige Niederschlag schrumpft beim Trocknen zu rissigen, sehr spröde und stark elektrischen Stücken zusammen, welche beim Zerreiben eine schöne, braunrothe Farbe von hohem Glanz erhalten.

GS_{110}. 0,5240 Grm. Subst. = 1,5360 Grm. SO_4Ba = 40,02 % S.

a_{110}. Nach 18stündiger Extraction mit CS_2 a. Rk.

0,4980 Grm. Subst. = 1,2090 Grm. SO_4Ba = 33,34 % S.

Dasselbe Präparat wurde durch Glühen im Kohlensäurestrom in Trisulfid umgewandelt:

Gewicht der angewendeten Substanz	= 0,4240 Grm.
Gewicht des erhaltenen Sb_2S_3	= 0,3960 „
Differenz	= 0,0280 Grm.

Daraus berechnet sich 0,4714 Grm. Sb_2S_5
ab 0,4240 Grm.
Differenz — 0,0474 Grm.

Darnach enthält der Niederschlag

0,1750 Grm.	= 41,28 %	Sb_2S_5	mit 16,51 % S
0,2490 „	= 58,72 „	Sb_2S_3	mit 16,77 „ S.
0,4240 Grm.			mit 33,28 % S.

Schlägt man den umgekehrten Weg ein, d. h. lässt man die wässrige Lösung des Schlippe'schen Salzes in Salzsäure oder Schwefelsäure einlaufen, so hängt der Schwefelgehalt des extrahirten Sulfides von der jeweiligen Concentration der Säure ab, beträgt aber immer erheblich weniger als 40%.

DIII. Antimonpentasulfid, aus einer wässrigen Lösung des Schlippe'schen Salzes durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Versuch 45 DIII (1):

Die Zersetzung der wässrigen Lösung des Schlippe'schen Salzes wurde durch anhaltendes Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes bewirkt. Die Abscheidung des Antimons war eine vollkommene.

Der helle, orangefarbige, sandige Niederschlag, der durch Dekantation nicht gereinigt werden konnte, ist getrocknet wenig spröde, kaum elektrisch und zerfällt beim Zerreiben zu einer ockerigen, matten Masse.

GS_{110}. 0,5545 Grm. Subst. = 1,5900 Grm. SO_4Ba = 39,38 % S.

a_{110}. Nach 2tägiger Extraction und 18stündiger Behandlung mit siedendem CS_2 a. Rk.

0,3665 Grm. Subst. = 0,8170 Grm. SO_4Ba = 30,62 % S.

Zusammenstellung.

Versuch 44 DII (1).

GS_{110}	a_{110}
40,02	33,34 M(2) 33,31 33,28 *

Versuch 45 DIII (1).

GS_{110}	a_{110}
39,38	30,62

* Im CO_2-Strom geglüht.

Versuch 46a:

Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf ein unlösliches Sulfantimoniat zu erproben, wurde die Lösung des Schlippe'schen Salzes mit Zinkchloridlösung versetzt und dadurch ein hellgelber Niederschlag von $(ZnS)_3 . Sb_2S_5$ erhalten. Schon hier machte sich jedoch, obgleich die Zinkchloridlösung mit Tropäolin neutral reagirte, ein deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch bemerklich, und es war etwas rothe Substanz mit dem gelben Zinksulfantimoniat ausgefallen. Bei der Zersetzung des Letzteren durch verdünnte HCl entstand ein orangerother flockiger Niederschlag, der getrocknet in der Farbe dem aus Kaliumsulfantimoniat gewonnenen entspricht und sich auch gegen Schwefelkohlenstoff ähnlich wie dieser verhält.

Versuch 46b:

Ein weiterer Versuch wurde in der Absicht ausgeführt, den bei der Zersetzung des Natriumsulfantimoniats entstehenden Schwefelwasserstoff in statu nascendi zu binden und dadurch die Reductionswirkung desselben zu schwächen resp. unschädlich zu machen.

Zu diesem Zweck wurde die Lösung des Schlippe'schen Salzes in verdünnte wässrige Arsensäurelösung unter Umrühren eingetröpfelt.

Die beabsichtigte Wirkung wurde jedoch — obschon sich etwas Schwefelarsen bildete — nicht erzielt, wie der deutlich wahrnehmbare Schwefelwasserstoffgeruch bewies.

Der sandig ausfallende Niederschlag, der durch wiederholtes Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak von Schwefelarsen befreit und

a_{110}. 18 Stunden mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt wurde, ergab aus

0,4475 Grm. Substanz = 1,0600 Grm. SO_4Ba = 32,53 % S.

Ein entsprechendes Resultat ist bei der Zersetzung des Schlippe'schen Salzes durch eine auf 40° erwärmte, concentrirte Arsenlösung erhalten worden.

Eigenschaften der Sulfide D.

Die aus ganz schwach saurer Lösung gefällten Sulfide der Gruppe D lassen sich im feuchten Zustande von den Niederschlägen A nicht unterscheiden. Sie sind wie diese flockig, von orangerother Farbe und setzen sich meistens rasch zu Boden.

Beim Trocknen schrumpfen sie sehr stark ein und bilden dunkelrothe, rissige, matte Stücke, die beim Reiben zusehends heller werden und eine leuchtend braunrothe oder blutrothe Farbe von hohem Glanz erhalten.

Die Niederschläge aus dem Kaliumsalz sind etwas, diejenigen aus dem Natriumsalz sehr stark spröde und elektrisch.

Sie sind wenig oder nicht hygroskopisch. Ihre Benetzbarkeit mit Wasser hält die Mitte zwischen den Präparaten A und C.

In ihrem Verhalten gegen Kalilauge und Ammoniak stimmen sie mit A überein.

Eine Ausnahme macht das aus alkalischer Lösung mittelst Kohlensäuregas gefällte Sulfid D III(1), welches sich, von seiner hellen Farbe abgesehen, vollständig wie ein Präparat C verhält.

VI. E. Antimonpentasulfid, aus der sauren Lösung eines antimonsauren Salzes mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschieden.

Hat man aus der wässrigen Lösung eines antimonsauren Salzes das durch Schwefelwasserstoff fällbare Antimon zur Abscheidung gebracht, so genügt ein ganz geringer Säurezusatz, gerade nur so viel, dass die Flüssigkeit eben sauer wird,

um auch noch den Rest des Antimons zur Fällung zu bringen. Aus einer von vornherein angesäuerten Lösung muss also durch Schwefelwasserstoff das gesammte Antimon als Schwefelverbindung niedergeschlagen werden. Nun bewirkt aber der Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsäure allein schon eine Zersetzung der antimonsauren Salze in der Art, dass weisses Antimonsäurehydrat $SbO(OH_3)$ ausgefällt wird. Allerdings ist dieser Niederschlag in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, dann aber liegt kein antimonsaures Salz mehr, sondern bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure die mit der Bunsen'schen Flüssigkeit identische salzsaure Lösung von Antimonchlorid vor.

Je nach Art und Menge des Säurezusatzes können daher aus den antimonsauren Salzen durch Schwefelwasserstoff sowohl Gemische der Niederschläge C I und D I, als auch Sulfide der Gruppe A erhalten werden.

E. Antimonpentasulfid, aus einer angesäuerten Lösung von pyroantimonsaurem Kali gefällt.

Versuch 47 E I (1):

Eine wässrige Lösung von 25 Grm. pyroantimonsaurem Kali wurde, eben erkaltet, in 10 Lit. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in dünnem Strahle eingegossen und dadurch eine langsam eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit bewirkt. Nach längerem Umschütteln machte sich dann eine leichte Trübung bemerklich, die aber, lediglich das Filtrirpapier gelb färbend, ohne Rückstand zu hinterlassen, durch das Filter lief.

Ein geringer Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure genügte jetzt, um nicht nur diese erst erhaltene colloidale Modification des Sulfids, sondern überhaupt das gesammte Antimon in flockiger Form zur Abscheidung zu bringen, also die in den Versuchen 39 und 42 getrennt dargestellten Niederschläge zusammen resp. kurz auf einander folgend aus ein und derselben Flüssigkeit zu erzeugen.

Die im feuchten Zustande orangerothe Substanz schrumpft beim Trocknen ziemlich zusammen, wird stark elektrisch und erhält eine dunklere, braunrothe Färbung.

1) Gesammtschwefel:

GS. 0,6230 Grm. Subst. = 1,8460 Grm. SO_4Ba = 40,69
0,4145 „ „ = 1,2300 „ „ = 40,74 } M(3) 40,65 % S.
GS_{110}. 0,5755 „ „ = 1,6980 „ „ = 40,52

2) Extractschwefel:

a. 8 Tage mit kaltem und 24 Stunden mit siedendem CS_2 a. Rk. extrahirt.

0,3775 Grm. Subst. = 0,8790 Grm. SO_4Ba = 32,01
0,2460 „ „ = 0,5730 „ „ = 32,00

a_{110}. 15 Tage mit kaltem und 15 Stunden mit siedendem CS_2 extrahirt. } M(3) 32,01 % S.

0,4075 Grm. Subst. = 0,9485 Grm. SO_4Ba = 32,02

Seiner Farbe, seinem elektrischen Verhalten und seinem in CS_2 löslichen Schwefel nach, hält dieser Niederschlag — seiner Herstellung entsprechend — die Mitte zwischen den Präparaten C und D.

Versuch 48 EI (2):

In 500 Ccm. einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten 5 procent. Salzsäure wurde unter Umrühren eine Lösung von pyroantimonsaurem Kali eingeschüttet und hierauf noch, da neben dem Antimonsulfidniederschlag auch weisse Antimonsäure ausgefallen war, anhaltend Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Es wurde dadurch eine gleichmässige, orangerothe, flockige Substanz erhalten, welche beim Trocknen zu spröden, elektrischen, dunkel orangerothen Stücken zusammenschrumpft.

GS_{110}. 0,4460 Grm. Subst. = 1,2920 Grm. SO_4Ba = 39,79 % S.

a_{110} Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.
0,3355 Grm. Subst. = 0,8570 Grm. SO_4Ba = 35,08 % S.

Versuch 49 EI (3):

Die verwendete, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Chlorwasserstoffsäure ist 10 procentig. Auch hier wurde nach dem Einschütten der pyroantimonsauren Kalilösung noch andauernd Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der orangegelbe, flockige Niederschlag ist getrocknet elektrisch und von sehr hellorangerother Farbe.

GS_{110}. 0,3765 Grm. Subst. = 1,0990 Grm. SO_4Ba = 40,08 % S.

a_{110}. Nach 18stündiger Extraction mit siedendem CS_2 a. Rk.
0,4250 Grm. Subst. = 1,1410 Grm. SO_4Ba = 36,86 % S.

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ergab sich:

Gewicht der angewendeten Substanz = 0,2335 Grm.
Gewicht des erhaltenen Sb_2S_3 = 0,2055 „
Differenz = 0,0280 Grm.

Daraus berechnet sich 0,2446 Grm. Sb_2S_5
ab 0,2335 „
Differenz − 0,0111 Grm.

Danach besteht die angewendete Substanz aus

0,1750 Grm. = 74,94 % Sb_2S_5 mit 29,97 % S und
0,0558 „ = 25,06 „ Sb_2S_3 mit 7,16 „ S
0,2335 Grm. 37,17 % S.

Zusammenstellung.

Versuch 47 E I (1).			Vers. 48 E I (2).		Versuch 49 E I (3).	
GS u. GS_{110}		a u. a_{110}	GS_{110}	a_{110}	GS_{110}	a_{110}
40,69		32,01				36,86
40,74	M(3)40,65	32,00 M(3) 32,01	39,79	35,08	40,08	M(2) 37,01
40,52		32,02				37,17 *

* Im CO_2-Strom geglüht.

Für die drei mit C_2S extrahirten Niederschläge E I ergiebt eich also:

E I (1) aus einer eben angesäuerten Flüssigkeit gefällt, enthält 32,01 % S bei braunrother Farbe,

E I (2) aus einer 5 % freie Säure haltigen Flüssigkeit gefällt, enthält 35,08 % S bei dunkelorangerother Farbe,

E I (3) aus einer 10 % freie Säure haltigen Flüssigkeit gefällt, enthält 37,01 % S bei hellorangerother Farbe,

wobei einerseits der Einfluss der Säure zum Ausdruck gelangt, andererseits die verschiedene Färbung der getrockneten Niederschläge mit ihrem Gehalt an Extractschwefel im Zusammenhang gebracht ist.

Versuch 50:

Bereits in Versuch 41 C I (4) ist eines, durch seine dunkle Farbe auffallenden Sulfidniederschlags Erwähnung gethan worden.

Aehnliche, tief rothbraun, im feuchten Zustande fast schwarz gefärbte Abscheidungen sind auch unter anderen Umständen erhalten worden und sollen hier der Vollständigkeit halber Erwähnung finden.

1. Wird eine wässrige Lösung des Kalium- oder Natriumsulfantimoniats Monate lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so findet eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung eines blättrigen, dunkelbraunrothen Niederschlags statt (während beim Einleiten von Kohlensäuregas (vergl. Versuch 45) eine hellorangefarbige, sandige Fällung erhalten wird).

Auch in einer verschlossen aufbewahrten Lösung bildet sich dieser Niederschlag mit der Zeit und zwar über der Lösung an der Kolbenwandung, von wo er sich von Zeit zu Zeit abblättert und in der Flüssigkeit zu Boden sinkt.

2. Wenn eine ziemlich concentrirte, etwa 8—12 procent., pyroantimonsaure Kalilösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, bedeckt sich die Kolbenwandung dicht über der Flüssigkeit mit einer einige Millimeter dicken Sulfidkruste, die Anfangs rothbraun, mit der Dauer der Schwefelwasserstoffzufuhr dunkler, schliesslich nahezu schwarz wird und so fest an der Wandung haftet, dass sie nach der Entleerung des Kolbens gesondert für sich entfernt werden kann.

3. Als pyroantimonsaures Kali mit kaltem Wasser zu einem Brei zerrieben und durch lang andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, ist in einzelnen Fällen ebenfalls ein blättriger, dunkelbraunroth gefärbter Körper erhalten worden.

Alle diese Abscheidungen stimmen in ihrer Beschaffenheit vollkommen mit einander überein und lassen nach dem Auswaschen zwei verschieden gefärbte Substanzen erkennen, von denen die lichtere beim Aufrühren mit Wasser in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, während die dunklere rasch zu Boden sinkt, wodurch eine annähernde Trennung beider möglich wird.

Bei diesem Schlemmprocesse sind, auf der Oberfläche des Wassers schwimmend, jeweils grössere Mengen zusammenhängender Schwefelkryställchen beobachtet worden.

α) Der hellere Körper stellt eine dunkel rothbraune, sandige, mit flimmernden Theilchen vermengte Masse dar.

β) Der dunklere Theil besteht, unter der Lupe betrachtet, aus einzelnen Blättern oder Schuppen, die auf der Seite, mit welcher sie an der Kolbenwand hafteten, ein mattes Gelb oder Braun zeigen, auf der anderen dagegen Metallglanz aufweisen und theils dunkelroth gefärbt, theils schwarz und krystallinisch sind. Mit Wasser zerrieben, erhalten sie eine hellere, ockerige Farbe und lassen u. d. M. eine gelb bis orangeroth gefärbte, amorphe, neben einer schwarzen, krystallinischen Substanz unterscheiden. Letztere ist bei einzelnen Niederschlägen vorwiegend.

Die alkalische entschwefelte Lösung von α und β giebt, vor der Extraction durch Schwefelkohlenstoff, mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag, enthält also, soweit Schwefelverbindungen vorliegen[1]), zum Mindesten die dem Pentasulfide zukommende Schwefelmenge.

Nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entsteht dagegen sofort eine starke, schwarze Fällung, als Beweis, dass ein Theil des vorhandenen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff in Lösung gegangen ist.

Cf_{110}. Jede der beiden Substanzen wurde 30 Stunden mit Chloroform a. Rk. erhitzt und ergiebt:

α. aus 0,3670 Grm. Subst. = 0,7750 Grm. SO_4Ba = 29,00 % S,
β. aus 0,2510 „ „ = 0,5470 „ „ = 29,93 „ S.

In Schwefelammon sind die Niederschläge vollkommen löslich. Es zeigt sich also hier die Bildung von schwarzem, krystallinischem Antimontrisulfid in einer sulfantimonhaltigen d. h. alkalischen Flüssigkeit.

VII. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf feste Antimonsäure und deren Salze.

Versuch 51:

Die Beobachtung, dass die Farbe eines aus alkalischer Lösung gefällten Antimonsulfids in erster Linie von der Concentration der Lösung resp. deren Gehalt an sulfantimonsaurem Salze abhängig ist, hat es nahegelegt, die Einwirkung

[1]) Nach Rammelsberg, Pogg. Ann. 52, 209 enthält der Niederschlag auch 1,94 % Natrium.

des Schwefelwasserstoffs auf feste Sulfantimoniate zu untersuchen. Die Versuche sind dann auf feste antimonsaure Salze und die trockene Antimonsäure selbst ausgedehnt worden.

1. Trockenes, fein zerriebenes Natriumsulfantimoniat wurde in einem Kolben in dünner Schicht ausgebreitet und 4 Stunden lang der Einwirkung eines kräftigen, unter etwas Druck stehenden Schwefelwasserstoffstroms ausgesetzt.

Die trockne Substanz blieb hierbei unverändert und färbte sich erst auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser braun. Als etwas mehr Wasser zugegeben wurde, schied sich ein dunkelbraunrother Niederschlag ab, während das unzersetzte Salz in Lösung ging. Eine vollständige Fällung des Antimons ist dabei nicht erreicht worden.

2. Trocknes, grobkrystallinisches, sowie ganz feingeriebenes pyroantimonsaures Kali, ferner gummiartiges Kaliumantimoniat SbO_3K in feinster Reibung wurden — wie oben — andauernd mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wobei sie gleichartige Veränderungen erlitten, die nach etwa $^1/_4$stündiger Gaszufuhr mit einer hellgelben Färbung der Antimoniate begannen. Nach 2 Stunden waren die Salze orangegelb, später dunkel orangegelb und schliesslich dunkel braunroth geworden. Als nach 8stündiger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine weitere Verfärbung nicht mehr eintrat, wurde der Gasstrom unterbrochen, die Substanz mit kaltem Wasser ausgewaschen und dadurch ein gelbgefärbtes Waschwasser erhalten, aus welchem auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure Antimonsulfid abgeschieden wurde, als Beweis, dass eine partielle Umwandlung des antimonsauren Salzes zu Sulfantimoniat stattgefunden hat.

Daraus ergiebt sich dann als weitere Folgerung, dass gasförmiger Schwefelwasserstoff auch in den festen Salzen die für ihre Lösungen giltige Zersetzung:

$$3\,Sb_2O_7H_2K_2 \,.\, 6\,aq. + 18\,SH_2 = 2\,Sb_2S_5 + 2\,SbS_4K_3 \,.\, 9\,aq. + 21\,H_2O$$

hervorzurufen vermag, und weil hierbei die Bildung des Antimonsulfides mit derjenigen des Sulfantimoniates Hand in Hand geht, dürfte die dunkelbraunrothe Färbung des Schwefelantimons auf Rechnung dieser stetig zunehmenden, alkalischen Verbindung zu setzen sein. Es ist übrigens nicht unwahrschein-

lich, dass in Folge der durch den Process hervorgerufenen Wasserbildung, bei anwachsendem Feuchtigkeitsgehalte der Substanz, auch ein Theil des Sulfantimoniats in die Schwefelverbindung übergeführt wird.

Im Salzbade getrocknet, besitzt das Zersetzungsprodukt eine dunkelbraune oder tief rothbraune Farbe und ausgesprochen krystallinische Baschaffenheit, welche durch die Extraction mit Schwefelkohlenstoff in keiner Weise verändert wird.

Bei der Lösung in Schwefelammonium hinterbleibt bei allen Präparaten ein weisser, manchmal ganz bedeutender Rückstand. Damit übereinstimmend zeigt der mikroskopische Befund neben schwarzer, metallisch glänzender und hellerer rother Substanz auch weisse, krystallinische, in CS_2 unlösliche Theilchen und endlich ergiebt die Gesammtschwefelbestimmung in einem über SO_4H_2 getrockneten Präparate

GS: aus 0,5850 Grm. Subst. 1,4250 Grm. SO_4Ba = 33,45 % S.

Die Zersetzung der Salze ist also keine vollständige und es sind in allen Fällen nur — unterschiedlich weit vorgeschrittene — Pseudomorphosen derselben erhalten worden. So weit aber die Sulfidbildung vor sich gegangen ist, liegt zum mindesten der dem Pentasulfide zukommende Schwefelgehalt vor, denn die entschwefelten, alkalischen Lösungen geben mit ammoniakalischem Silber keine Reaction, dagegen einen sehr starken, schwarzen Niederschlag, wenn sie mit CS_2 extrahirt worden sind.

Bei den mit kaltem Wasser zu einem Brei zerriebenen antimonsauren Salzen ist die vollkommene Zersetzung durch Schwefelwasserstoff in einigen Fällen gelungen, dann aber eine blättrige, auf der einen Seite Metallglanz aufweisende Substanz erhalten worden (vergl. Versuch 50, 3).

Eine nicht blättrige, sondern pulvrige, auch in Farbe und krystallinscher Beschaffenheit mit den vorstehend geschilderten Gemengen übereinstimmende, jedoch nur aus Antimonsulfid und Schwefel bestehende Fällung ist unter den S. 405 erwähnten Niederschlägen, also bei der Zersetzung einer wässrigen Sulfantimoniatlösung durch Schwefelwasserstoff entstanden und zwar dadurch, dass der im feuchten Zustande hellbraune Niederschlag einige Tage unausgewaschen auf dem Filter verblieb. Nachträglich mit Wasser gereinigt und getrocknet, er-

gab sich eine matte, nahezu schwarze und wenig spröde Substanz, welche beim Reiben eine hellere, dunkelrothbraune Farbe erhielt.

3. Auch auf trockene Antimonsäure übt Schwefelwasserstoff eine ähnliche, ebenfalls mit einer Gelbfärbung beginnende Einwirkung aus. Hier aber ist das Endprodukt ein orangerother Körper, dessen scheinbare, durch abgeschiedenen Schwefel hervorgerufene, krystallinische Beschaffenheit bei der Extraction mit Schwefelkohlenstoff wieder verschwindet, so dass eine amorphe, aber stark trisulfidhaltige Substanz resultirt.

Aus der schwach sauer reagirenden Antimonsäure sind also dunkelbraune oder schwarze, krystallinische Sulfide nicht erhältlich.

VIII. Ueber den Gesammtschwefelgehalt der dargestellten Antimonsulfide.

Der Gesammtschwefelgehalt der unter normalen Verhältnissen gefällten Niederschläge weicht, trotzdem der überschüssige Schwefelwasserstoff weder durch Luft, noch durch Kohlensäure ausgetrieben wurde, nicht allzu bedeutend von der für die Verbindung Sb_2S_5 theoretisch verlangten Schwefelmenge ab und schwankt zwischen 39,38% und 40,71% S.

Für die einzelnen Gruppen (A ist in 3 Abtheilungen getrennt) ergeben sich folgende Zahlen:

A I (1) = 40,08 M(3)	A II (1) = 39,90 M(2)	A III (1) = 40,71 M(2)
A I (2) = 40,34	A II (2) = 39,52 M(2)	A III (2) = 40,07
A I (5) = 40,10 M(3)		A V (1) = 39,68 M(2)
A I (6) = 40,45	A II (3) = 39,96	A VII (1) = 39,69
Durchschn. = 40,24% S.	Durchschn. = 39,79% S.	Durchschn. = 40,04% S.
B I (1) = 39,64	C I (1) = 39,56	
	C I (2) = 40,13 M(2)	
B I (2) = 40,24	C I (3) = 39,95	
Durchschnitt = 39,94% S.	Durchschnitt = 39,88% S.	
D I (2) = 40,00	E I (1) = 40,65 M(3)	
D II (1) = 40,02	E I (2) = 39,79	
D III (1) = 39,38	E I (3) = 40,08	
Durchschnitt = 39,80% S.	Durchschnitt = 40,18% S.	

Der durchschnittliche Gehalt dieser angeführten 22 Sulfide ergiebt 39,98% S.

In Uebereinstimmung mit den in Abschnitt I erhaltenen Resultaten zeigen die bei gewöhnlicher Temperatur über SO_4H_2 getrockneten, gegenüber den auf 110° erhitzten Niederschlägen, meist einen (allerdings oft minimalen) Mehrgehalt an Schwefel.

Ueber SO_4H_2 getrocknet:	Bei 110° getrocknet:
40,25 % S	39,72 % S
39,96 „ „	39,83 „ „
38,41 „ „	38,14 „ „
31,96 „ „	31,76 „ „
40,71 „ „	40,52 „ „.

Jedenfalls dürfen die Niederschläge nicht länger als unbedingt nöthig im Trockenschranke verbleiben und muss die Temperatur von 110° eingehalten werden, weil sonst, bei zu hoch gesteigerter Temperatur, ganz bedeutende Schwefelverluste eintreten können, z. B.

A V (1).		B I (2).	
über SO_4H_2 getrocknet:	39,68 M(2);	über SO_4H_2 getrocknet	39,56 % S
bei 115°—120° „	38,90 M(2);	bei 130° „	37,30 „ S.

Andere, einen zu hohen oder zu niedrigen Schwefelgehalt hervorrufende Ursachen haben bereits früher Erwähnung gefunden.

IX. Zusammenstellung von gemeinsamen und unterschiedlichen Eigenschaften der Sulfidniederschläge.

1. Alle aus pentavalenten Antimonverbindungen hergestellten Sulfidniederschläge sind amorph. Ueberall, wo eine scheinbar krystallinische Substanz ausfiel, ist die Täuschung durch Schwefel oder schwarzes Trisulfid hervorgerufen worden.

2. Die nicht extrahirten Präparate reagiren mit ammoniakalischer Silberlösung nicht, während in den extrahirten Sulfiden durchgängig ein mehr oder minder starker, schwarzer Niederschlag entsteht.

3. Alle mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gewaschenen Niederschläge sinken in Wasser unter.

4. Beim Lösen der Sulfide in Kalilauge, Ammoniak, Alkalisulfid und Salzsäure, sowie beim Erhitzen im Kohlensäurestrom macht sich ein eigenthümlicher, charakteristischer Geruch bemerklich.

5. Beim Ueberschütten mit Kalilauge, Ammoniak und Alkalisulfid ist ein (mitunter starkes) knisterndes Geräusch wahrnehmbar.

Bei der nachstehenden, kurzgefassten Zusammenstellung der unterschiedlichen Eigenschaften sind nur die 3 Gruppen C, D und A berücksichtigt worden, da sich B und E — je nach Art der Herstellung — in eine dieser 3 Gruppen einreihen lassen.

C. Die Lösung ist mehr oder weniger alkalisch	D. Die Lösung enthält 0—1 % Säure	A. Die Lösung enthält 1—18 % freie Säure
Die feuchten Niederschläge sind:		
sandig und rothbraun. Sie setzen sich nicht zu Boden. Die Oberfläche der Flüssigkeit ist mit Schwefel bedeckt.	flockig und orange. Sie setzen sich zu Boden.	flockig und orange. Sie setzen sich zu Boden.
Die getrockneten Niederschläge:		
Sie schrumpfen beim Trocknen unbedeutend. Die Farbe wird dabei nicht dunkler. Beim Reiben werden sie heller, ohne nennenswerthen Glanz zu erhalten.	Sie schrumpfen zu matten, rissigen, dunklen Stücken ein, werden beim Reiben heller und erhalten z. Th. hohen Glanz.	Sie schrumpfen zu matten, etwas dunkleren Stücken zusammen, welche beim Reiben wieder heller werden u. ziemlichen Glanz erhalten.
Nicht spröde.	Spröde.	In wechselndem Maasse spröde u. elektrisch.
Nicht elektrisch.	Elektrisch.	
Hygroskopisch.	Nicht oder wenig hygroskopisch.	Nicht hygroskopisch.
Sie sinken im kalten Wasser sofort unter.	Bei längerem Schütteln benetzbar.	Von kaltem Wasser nicht benetzbar.
In Kalilauge werden die nicht extrahirten Sulfide langsam weiss und gehen beim Erwärmen in Lösung. — Die Kalilauge färbt sich gelb.	Verhält sich gegen Kalilauge wie A.	In KOH verblasst die rothe Farbe. Das Sulfid wird weiss u. geht bis auf einen minimalen dunkelbraun gefärbten Rückstand in Lösung. — Die Kalilauge färbt sich
Die extrahirten Sulfide werden hellgelb		

C. Die Lösung ist mehr oder weniger alkalisch	D. Die Lösung enthält 0—1 % Säure	A. Die Lösung enthält 1—18 % freie Säure
und gehen beim Erhitzen nicht völlig in Lösung. — Die Kalilauge bleibt ganz od. nahezu farblos.		erst gelb u. wird dann farblos, beim Erhitzen aber wieder gelb.
In concentrirtem Ammoniak verblasst die Farbe sehr langsam. Die Sulfide werden erst dunkelbraun, dann erst weiss. Der weisse, unlösliche Rückstand ist nicht schwefelhaltig.	Verhält sich gegen NH_3 wie A, der Rückstand ist aber meist schwefelhaltig.	Die Niederschläge werden in concentrirt. NH_3 erst dunkelbraun und mit der Zeit weiss. Der Rückstand ist meistens schwefelfrei. — Das Ammoniak färbt sich entweder gelb, wird aber dann nach einiger Zeit farblos, oder es ist von vornherein farblos.
Die nicht extrahirten Niederschläge färben das NH_3 Anfangs stark gelb, bei den extrahirten bleibt es farblos.		

Der Schwefelgehalt der extrahirten Niederschläge beträgt:

28,6—32	32—33,64	34—38 % S.

Die Eigenschaften stehen also in engem Zusammenhange mit dem Extractschwefelgehalte der Niederschläge, resp. mit dem Säuregehalt der Lösungen.

Getrocknet besitzen die Niederschläge C eine hellere, die Sulfide D und A eine oft wesentlich dunklere Farbe als im feuchten Zustande, und zwar ist

C: hell- bis dunkelrothbraun. Die mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gewaschenen Niederschläge unterscheiden sich von den nicht extrahirten durch eine hellere, ockrige Färbung.

D: hell- bis dunkelbraunroth.

A: hell- bis dunkelorangeroth, wobei die extrahirten und nicht extrahirten Präparate in der Färbung keine wesentliche Unterschiede aufweisen.

In jeder Gruppe besitzen die in der Kälte gefällten Sulfide die hellste, die in der Wärme erzeugten Niederschläge

die dunkelste Farbe und aus sämmtlichen, im Verlaufe dieser Arbeit erhaltenen Präparaten lässt sich eine Farbenscala zusammenstellen, welche alle Töne von Lichtorangegelb bis Dunkelbraunroth umfasst. Nun nehmen aber auch die hellgefärbten Sulfide entweder sofort oder nach einiger Zeit eine dunkelbraune Farbe an, wenn man sie mit Schwefelammonium oder Ammoniak überschüttet, und die genannte Farbenscala ist aus ein und demselben Niederschlage erhältlich, wenn man z. B. ein lichtorangegelbes Präparat durch Erhitzen im Trockenschrank, durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure allmählich in schwarzes Trisulfid umwandelt.

Die einzelnen Farbentöne repräsentiren also nur die verschiedenen Uebergangsstadien zum schwarzen Trisulfid, weshalb auch aus den hell ausfallenden Niederschlägen weniger, aus den dunkeln dagegen mehr Schwefel durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar ist.

X. Ueber die Existenz des Antimonpentasulfides.

Da es sich als Hauptresultat dieser Arbeit gezeigt hat, dass alle aus pentavalenteu Antimonverbindungen erhaltenen Sulfidniederschläge an Schwefelkohlenstoff (und andere schwefellösende Mittel) einen Theil ihres Schwefels abgeben und daher nach der Extraction trisulfidhaltig sind, wird es sich in erster Linie darum handeln, ob diese Niederschläge sofort trisulfidhaltig ausfallen oder erst durch Schwefelkohlenstoff eine Zersetzung erfahren.

Daran knüpft sich dann die weitere Frage, ob reines Antimonpentasulfid überhaupt erhältlich ist oder nicht, eine Frage, die von einigen Beobachtern verneint, von den anderen dagegen wieder bejaht worden ist. Von den letzteren sollen Graham-Otto deshalb erwähnt werden, weil sie in ihrem Lehrbuche für die Existenz des Körpers mit folgender Begründung plaidiren: „Wenn man Goldschwefel mit Kali- oder Natronlauge behandelt, enstehen Sulfantimoniat und Antimoniat (antimonsaures Alkali)“ und „bei der Behandlung des Goldschwefels mit Natronlauge entsteht, wie gesagt, antimon-

saures Natrium, es muss also das der Antimonsäure proportionale Schwefelantimon sein.“[1])

Nun sind in vorliegender Arbeit zum Nachweise des Trisulfides neben Pentasuld die entschwefelten, alkalischen Lösungen der Schwefelwasserstoffniederschläge mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt worden, und wo das Gemenge $Sb_2S_5 + Sb_2S_3$ vorlag — d. h. in den mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Niederschlägen — waren die geringsten Spuren des Trisulfides damit nachweisbar. Dagegen geben die 40% und mehr Schwefel enthaltenden, also die nicht extrahirten Fällungen, durchwegs keine Reaction, obgleich sie nachweisbar Gemenge von $xSb_2S_5 + y(Sb_2S_3 + 2S)$ waren oder wie die durch Versuch 26 und 28 erhaltenen Präparate sogar ausschliesslich aus $Sb_2S_3 + 2S$ bestanden. Der Grund wurde darin gefunden, dass sich $Sb_2S_3 + 2S$ beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge genau wie Sb_2S_5 verhält. Zur Bestätigung findet sich in Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie[2]) eine in Nadeln krystallisirende Verbindung „Fünffachschwefelantimonkalium mit antimonsaurem Kali $Sb_2S_4K_3 + SbO_3K + 10$ aq.“ erwähnt, welche durch Auflösen von Spiessglanzschwefel (Sb_2S_5) in mässig concentrirter Kalilauge und Eindampfen der klaren Lösung erhalten wird, sich aber auch dort bildet, wo Dreifachschwefelantimon mit Schwefel, kohlensaurem Kali, Kalk und Wasser gekocht wird.

In analoger Weise kocht Mitscherlich[3]) zur Darstellung des Natriumsulfantimoniats 72 Thle. Dreifachschwefelantimon, 13 Thle. Schwefel, 48 Thle. wasserfreies, kohlensaures Natron und 52 Thle. Aetzkalk mit Wasser. Die Bildung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$4(Sb_2S_3 + 2S) + 9Na_2O = 5SbS_4Na_3 + 3SbO_3Na,$$

d. h. beim Auflösen von Antimontrisulfid und der nöthigen Menge Schwefel in Kali- oder Natronlauge entsteht genau so, wie aus Antimonpentasulfid, Sulfantimoniat und Antimoniat. Die Bildung des letzteren ist daher kein Beweis für die Existenz der pentavalenten Schwefelverbindung.

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch d. Chem., 5. Aufl., 2, 598.
[2]) 5. Aufl., II. Bd., S. 784.
[3]) Vergl. Muspratt, Handb. d. techn. Chem., 3. Aufl., I. Bd., S. 818.

Auch der Zersetzung des Pentasulfides durch Schwefelkohlenstoff ist bei Graham-Otto[1]) Erwähnung gethan und für dieselbe in folgender Weise eingetreten worden:

„Aus dem Umstande, dass sich aus Goldschwefel durch Schwefelkohlenstoff Schwefel ausziehen lässt, ist von einigen der Schluss gezogen worden, dass dasselbe ein Gemisch von Antimontrisulfid und Schwefel sei, dass Sb_2S_5 nicht im freien Zustande, sondern nur in Sulfantimoniaten existire — — — —."

„Dass aber chemische Verbindungen durch Auflösungsmittel zersetzt werden, dafür liefert das Kaliumantimonjodid den besten Beweis, aus welchem Schwefelkohlenstoff Antimonjodid löst."[1])

Mitscherlich[2]), Rammelsberg[3]) und Braun[4]) sprechen sich ebenfalls für die Zersetzung des Fünffachschwefelantimons durch Schwefelkohlenstoff aus. Thiele[5]) hat diese Frage offen gelassen. Wilm[6]) nimmt an, „dass entweder der chemische Charakter zweier Schwefelatome ein ungleicher und ihre Bindungsweise eine verschiedene ist, oder aber, dass ein Theil des Schwefels sich, je nach den Umständen, in bald grösserer, bald geringerer Menge in einer in CS_2 unlöslichen Modification vorfindet." Ueber die, auch von Bosek[7]) angenommene, unlösliche Modification des Schwefels ist schon an anderer Stelle gesprochen worden und es soll hier nur nochmals betont werden, dass sich für deren Bildung keine Anhaltspunkte ergeben haben, dass vielmehr da, wo nachweislich freier Schwefel vorhanden war, dieser stets in der (krystallinischen) in Schwefelkohlenstoff löslichen Form vorlag.

Es ist aber früher ausserdem gezeigt worden:

1. Dass sich mittelst kalten oder siedenden Schwefelkohlenstoffs bei kurzer oder langer Extractionsdauer aus ein

---

[1]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., 2, 598.
[2]) Dies. Journ. 19, 455.
[3]) Pogg. Ann. 52, 193.
[4]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., 2, 598.
[5]) Ann. Chem., 263, 361.
[6]) Zeitschr. analyt. Chem., 30, 445.
[7]) Journ. Chem. Soc., 1895, S. 521.

und demselben Pentasulfid immer die gleiche Schwefelmenge ausziehen lässt.

2. Dass zwar je nach der Art der Herstellung aus dem einen Niederschlage viel, aus einem andern wieder weniger Schwefel in Lösung geht, dagegen unter gleichen Bedingungen gefällte Sulfide nahezu gleichviel Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgeben.

Daher ist die Annahme einer Zersetzung des Pentasulfides durch Schwefelkohlenstoff hinfällig, denn dann müsste durch das Zersetzungsmittel aus allen Pentasulfiden dieselbe Schwefelmenge extrahirbar sein, so dass immer eine Verbindung von ganz bestimmtem Schwefelgehalt zurückbleibt, oder aber das Extractionsmittel müsste, je nachdem es in der Kälte oder in der Wärme für kürzere oder längere Zeit zur Einwirkung gelangt, aus einem Niederschlage bald mehr, bald weniger Schwefel ausziehen können.

Wenn man dann weiter in Betracht zieht:

3. Dass auch Alkohol, Chloroform und Benzol in der Siedehitze bei genügend langer Einwirkung genau so viel Schwefel extrahiren als Schwefelkohlenstoff,

4. Dass zu Beginn der Fällung die Abscheidung von Schwefel wiederholt beobachtet und untersucht worden ist,

5. Dass bei den aus alkalischer Lösung gefällten Niederschlägen die Oberfläche der Flüssigkeit mit Schwefel bedeckt ist,

6. Dass der mikroskopische Befund in den nicht extrahirten Präparaten hin und wieder Schwefel erkennen liess,

7. Dass die aus saurer oder alkalischer Flüssigkeit gefällten Niederschläge schwarzes, krystallinisches Trisulfid enthalten können, wie ja überhaupt die leichte Zersetzlichkeit der Niederschläge in schwarzes Sulfid und Schwefel nachgewiesen wurde, so dürfte damit der Beweis erbracht sein, dass die Niederschläge, in analoger Weise wie bei Arsen, von Anfang an trisulfidhaltig sind.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Sulfide besitzen daher, soweit ihr Schwefelgehalt 40% beträgt, die Zusammensetzung

$$x\,Sb_2S_5 + y\,(Sb_2S_3 + 2S).$$

Nun erwähnt Rammelsberg[1]), dass Schwefelkohlenstoff 2%, event. auch 5% Schwefel aus Fünffachschwefelantimon ausziehen könne. Braun[2]) fand, dass durch die Extraction eine Verbindung zurückbleibe, die annähernd der Formel Sb_2S_4 entspreche und Mitscherlich[3]) giebt an, dass durch Schwefelkohlenstoff 2 At. Schwefel in Lösung gebracht, als Rückstand daher Sb_2S_3 erhalten werde.

Dass alle diese Angaben je nach Art der Herstellung des Sulfides, zutreffen können, ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. Der Wilm'sche Befund[4]) dagegen, dass unter Umständen eine Verbindung mit noch weniger Schwefel, als dem Trisulfid entspricht, zurückbleibe, hat sich in vorliegender Untersuchung nicht bestätigt.[5]) Diese ergab als Minimum das Trisulfid und nur dort, wo der Niederschlag durch Antimonsauerstoffverbindungen verunreinigt war, wie in Versuch 41, oder wo eine weitgehende Zersetzung des Sulfides Platz gegriffen hatte, wie bei der Behandlung mit siedendem Terpentinöl, sind niedrigere Zahlen gefunden worden.

Stellt man die unter normalen Verhältnissen gefällten und mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Sulfidniederschläge ihrem Schwefelgehalte nach zusammen, so ergiebt sich: (siehe Tabelle S. 427).

Auch die kleine Skizze (siehe Seite 428) veranschaulicht die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Antimonsäureverbindungen.

Sie bringt besonders den Umstand, dass der Gehalt an Pentasulfid in den aus saurer Lösung gefällten Niederschlägen von einem bestimmten Säuremaximum (12%) an abnimmt, in übersichtlicherer Weise, als dies durch die tabellarische Zusammenstellung geschieht, zur Geltung.

---

[1]) Pogg. Ann. 52, 193.

[2]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl, 2, 598.

[3]) Dies. Journ., 19, 458.

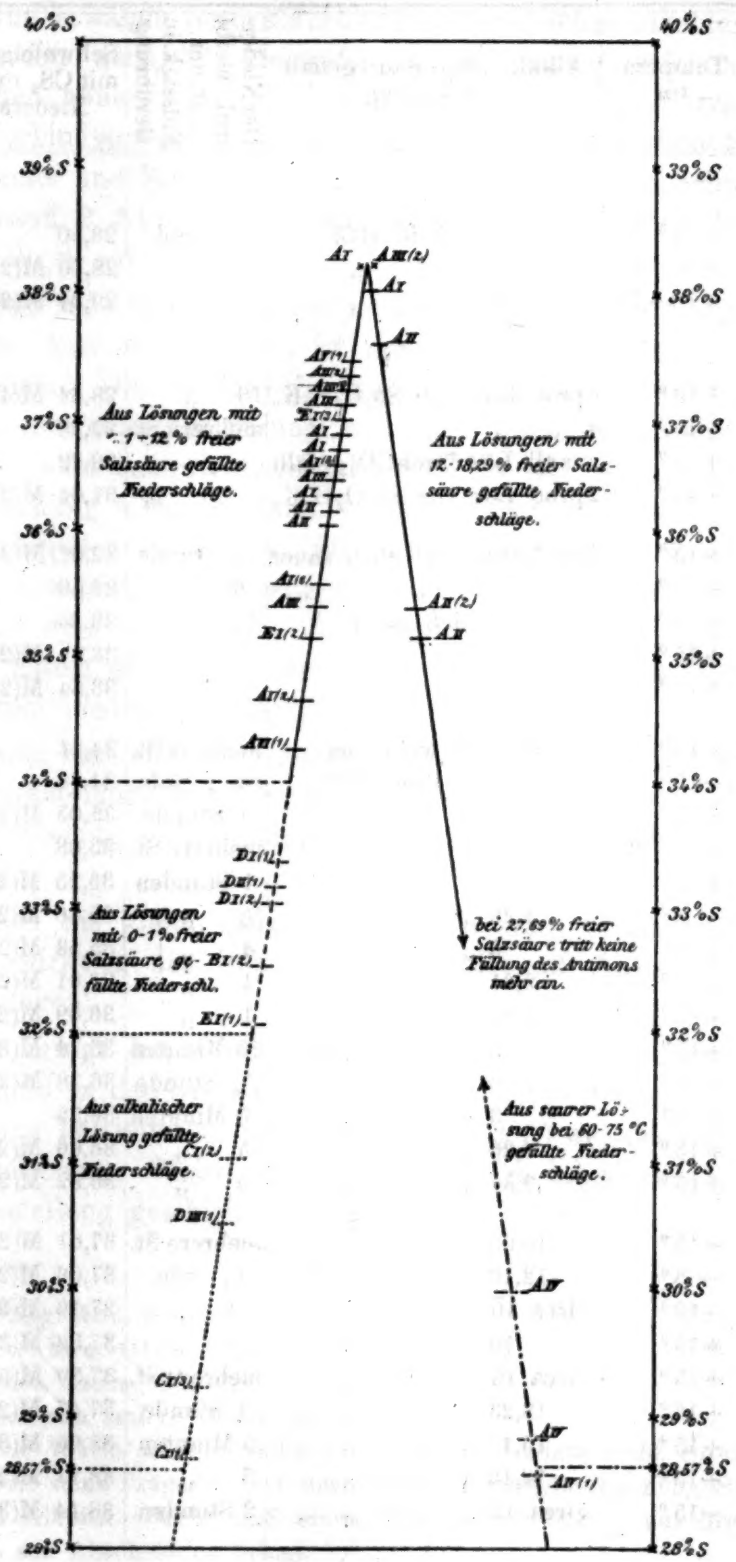
[4]) Zeitschr. analyt. Chem., 30, 445.

[5]) Die Wilm'schen Resultate sind schon deshalb nicht einwandfrei, weil er seine Präparate vor der Gesammtschwefelbestimmung einige Male mit Alkohol wäscht und einen Theil seiner Sulfide aus heissen Lösungen zur Abscheidung bringt.

Versuch

31
32
32
38
40
45
39
47
37
43
44
42
34
14
32
48
23
32
18
32
32
13
32
17
32
32
49
32
29
22
33
32
32
32
30

Versuch	Bezeichn. d. Niederschlags	Temperatur	Alkali- resp. Säuregehalt der Lösung	Der Niederschl. bleibt mit der Flüssigk. in Berührung	Schwefelgehalt des mit CS_2 extrahirten Niederschlags		
31	A IV (1)	+75°	6,45 % freie HCl	3 Stund.	28,50		Aus salzsaurer Lös., bei Temp.-Erhöhung gefällt.
32	A IV	+60—65°	9,54 „ „ „	1 „	28,70	M(2)	
32	A IV	+60—75°	5,43 „ „ „	1 „	29,94	M(2)	
38	C I (1)	+15°	6proc. Lös. von $Sb_2O_7H_2K_2$	10 „	28,64	M(4)	Aus alkal. Lösung gefällt.
40	C I (3)	+15°	4 „ „ „ „	mehrere St.	29,28		
45	D III (1)	+15°	aus alk. Lös. durch CO_2 gefällt	„ „	30,62		
39	C I (2)	+15°	2proc. Lös. von $Sb_2O_7H_2K_2$	„ „	31,04	M(3)	
47	E I (1)	+15°	Die Lösung ist eben sauer	½ Stunde	32,01	M(3)	Aus ganz schw. saurer Lös. gef. Säuregeh. 0—1%.
37	B I (2)	+15°	„ „ „ „ „	6 „	32,50		
43	D I (2)	+15°	schwach sauer	½ „	33,24		
44	D II (1)	+15°	„ „	½ „	33,31	M(2)	
42	D I (1)	+15°	„ „	½ „	33,64	M(2)	
34	A VI (1)	+15°	schwach weinsauer	mehrere St.	34,21		Aus saurer Lösung gefällt. Säuregehalt = 1—9,61 u. 15,19—18,39% freie Säure.
14	A I (2)	+15°	1 % freie HCl	ca. 1 Stde.	34,64		
32	A II	+15°	15,19 „ „ „	1 Stunde	35,05	M(2)	
48	E I (2)	+15°	5 „ „ „	mehrere St.	35,08		
23	A II (2)	+15°	18,39 „ „ „	4 Stunden	35,25	M(2)	
32	A III	− 8°	4,26 „ „ „	¼ „	35,36	M(2)	
18	A I (6)	+15°	6 „ „ „	4 „	35,53	M(2)	
32	A II	+15°	9,61 „ „ „	1 „	36,01	M(2)	
32	A II	+15°	5,43 „ „ „	1 „	36,09	M(2)	
13	A I (1)	+15°	3 „ „ „	20 Minuten	36,14	M(3)	
32	A III	− 8°	9,54 „ „ „	¼ Stunde	36,18	M(2)	
17	A I (5)	+15°	3 „ „ „	10 Minuten	36,55		
32	A I	+15°	4,26 „ „ „	5 „	36,66	M(2)	
32	A I	+15°	9,54 „ „ „	5 „	36,82	M(2)	
49	E I (3)	+15°	10,00 „ „ „	mehrere St.	37,01	M(2)	Säuregehalt = 10,00—15,12% freie Säure.
32	A III	− 8°	12,16 „ „ „	¼ Stde.	37,06	M(2)	
29	A III (1)	−12°	circa 10 „ „ „	3 „	37,16	M(2)	
22	A II (1)	+15°	10 „ „ „	6 „	37,32	M(3)	
33	A V (1)	+15°	circa 10 „ „ „	mehrere St.	37,39	M(5)	
32	A II	+15°	13,23 „ „ „	1 Stunde	37,47	M(2)	
32	A I	+15°	15,12 „ „ „	5 Minuten	38,00	M(3)	
32	A I	+15°	12,16 „ „ „	5 „	38,14	M(2)	
30	A III (2)	−15°	circa 12 „ „ „	2 Stunden	38,14	M(3)	


40% S
39% S
38% S
37% S
36% S
35% S
34% S
33% S
32% S
31% S
30% S
29% S
28,57% S
28% S
Aus Lösungen mit 7,1–12% freier Salzsäure gefällte Niederschläge.
Aus Lösungen mit 12–18,29% freier Salzsäure gefällte Niederschläge.
Aus Lösungen mit 0–1% freier Salzsäure gefällte Niederschl.
bei 27,69% freier Salzsäure tritt keine Fällung des Antimons mehr ein.
Aus alkalischer Lösung gefällte Niederschläge.
Aus saurer Lösung bei 60–75 °C gefällte Niederschläge.

Die tiefste Stelle des aufsteigenden Astes nehmen

I. Die aus alkalischer Lösung gefällten Sulfide ein.

Hierher gehörig ist die Gruppe C und das aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällte D III (1).

Der Schwefelgehalt beträgt 28,64 %—31,04 %.

Es folgen

II. Die aus ganz schwach angesäuerter Lösung gefällten Niederschläge.

Den niedrigsten Gehalt weist das — seiner Herstellung nach aus einem Gemisch von C und D bestehende — E I (1) auf. Ihm reiht sich B I (2) an, das durch Umwandlung von Antimonsäurehydrat in Antimonsulfid[1]) gewonnen wurde und dann folgt die ganze Gruppe D.

Der Säuregehalt beträgt 0 %—1 % HCl,

Der Schwefelgehalt 32,01 %—33,64 %.

Es schliessen sich an

III. Die aus saurer Lösung erhaltenen Fällungen.

Dazu gehörig sind die sämmtlichen Niederschläge der Gruppe A und die mit ihnen identischen Präparate E I (2) und E I (3).

Der Säuregehalt beträgt 1 %—12 % und 12 %—18,29 % freier HCl,

Der Schwefelgehalt 34,21 %—38,14 % u. 38,14 %—35,05 %.

Für sich gesondert sind:

IV. Die aus saurer Lösung bei Temperaturerhöhung erzeugten Sulfide

angeführt.

Sie bilden quasi den Schluss des absteigenden Astes.

Die Temperatur schwankt zwischen 60° und 75°.

Der Säuregehalt beträgt 5,43 %—6,45 % freie HCl,

Der Schwefelgehalt 29,94 %—28,50 %.

Ausschlaggebend für den Gehalt an Trisulfid sind demnach Alkali- resp. Säuregehalt und Temperatur der Lösung, aus welcher die Schwefelantimonverbindung abgeschieden wird.

---

[1]) Das Antimonsäurehydrat war in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit an sich also neutral, wogegen die Antimonsäure selbst schwachsaure Reaction aufweist.

Hierzu tritt als weiterer Moment die Zeit, während der die Niederschläge mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleiben, wie bereits in Versuch 32 in Kürze erwähnt worden ist. In schwachsauren Lösungen macht sich die Berührungsdauer nicht oder in unbedeutendem Maasse geltend, gelangt aber in heissen oder stark sauren Flüssigkeiten um so wesentlicher zur Geltung.

Daher enthält unter mehreren Niederschlägen, welche aus gleich hoch erhitzter oder gleich stark saurer Lösung gefällt werden, derjenige am meisten Trisulfid, der am längsten mit der Flüssigkeit in Berührung war.

Der lösende Einfluss der Salzsäure kommt sohin nicht nur bei dem in statu nascendi befindlichen Sulfid, sondern — unter den genannten Bedingungen — auch bei der bereits abgeschiedenen Pentaverbindung zur Geltung, welche als Trichlorid gelöst und durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff als Trisulfid wieder gefällt werden kann.[1])

In Betracht zu ziehen ist ferner die Art und Weise der Schwefelwasserstoffzufuhr, da es nach den Untersuchungen von Brauner und Tomiček[2]) bei der Darstellung des Arsenpentasulfides von merklichem Einfluss ist, ob das Fällungsmittel mit einem Male oder nur langsam, sei es als Schwefelwasserstoffwasser, sei es in gasförmigem Zustand zur Einwirkung gelangt. Dies soll nach Bosek's Befunden auch für Fünffachschwefelantimon zutreffend sein und er behauptet auf Grund seiner Resultate: „When hydrogen sulfide acts on pure antimonic solution for a long time and therefore slowly, not at once, a partial reduction takes place."[3])

Nun sind die Bosek'schen Niederschläge — wie mehrfach betont — nach Bunsen's Vorschrift am Filter gewaschen

---

[1]) Verschiedene Erscheinungen machen es wahrscheinlich, dass auch in alkalischer Lösung ein analoger Vorgang stattfindet. Andererseits wurde jedoch gezeigt, dass $Sb_2S_3 + 2S$ — wenigstens bei Gegenwart von überschüssigem Alkali — als Sulfantimoniat und Antimoniat in Lösung geht, weshalb vorerst die Bildung von Trisulfid in alkalischer Flüssigkeit als reine Reductionswirkung des Schwefelwasserstoffs angenommen worden ist.

[2]) Trans. 1888, 53, 145 u. Monatshefte d. Chemie 8, 607.

[3]) Journ. chem. Soc. 1895, 1, 520.

und bilden daher keine Sicherheit dafür, dass der lösliche Schwefel vollkommen extrahirt worden ist. Ausserdem ist die Differenz im Pentasulfidgehalt seiner maassgebenden Niederschläge (Experiment 17 mit 96,88 % Sb_2S_5 und Experim. 18, bei welchem Schwefelwasserstoffwasser Tropfen für Tropfen zugegeben wurde, mit 96,68 % Sb_2S_5) zu unbedeutend, als dass daraus sichere Schlüsse zulässig wären.

Jedenfalls ist im Verlaufe dieser Arbeit ein erheblicher Unterschied im Pentasulfidgehalt der Niederschläge, hervorgerufen durch die Art der Schwefelwasserstoffzugabe, nicht beobachtet worden. Doch soll hierüber kein abschliessendes Urtheil gefällt werden. Da nämlich die vorliegende Abhandlung in erster Linie das Verhalten des Fünffach-Schwefelantimons gegen Schwefelkohlenstoff klarzulegen versuchte und aus diesem Grunde das Antimon aus den geeigneten, pentavalenten Verbindungen unter möglichst verschiedenen Bedingungen gefällt worden ist, wobei das Hauptaugenmerk auf die Erzielung eines reinen, d. h. weder mit Antimon-Sauerstoffverbindungen, noch mit überschüssigem Schwefel vermengten Niederschlags gerichtet wurde, konnten alle für den Pentasulfidgehalt maassgebenden Factoren nicht immer in gleicher Weise berücksichtigt werden. Ein definitives Resultat kann daher erst an Hand eines umfangreicheren, nach Art des Versuchs 32 erhaltenen Zahlenmaterials mitgetheilt werden.

Schlussfolgerungen.

Die Ergebnisse über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf pentavalente Antimonverbindungen lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Die aus (verhältnissmässig) stark alkalischer Lösung gefällten Niederschläge enthalten kein Pentasulfid, sondern sind ein Gemenge von $Sb_2S_3 + 2S$. Durch die Extraction mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt daher Antimontrisulfid (mit 28,6 % S).

2. In dem Maasse, als die Alkalität sich vermindert, nimmt der Gehalt an Trisulfid ab, derjenige des Pentasulfids zu, so dass ein in neutraler Flüssigkeit entstandenes Präparat

[B I (2)] nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff noch 32,50 % S enthielt.

3. Eine weitere Zunahme des Pentasulfidgehalts ergiebt sich bei der Fällung aus saurer Lösung.

Die nach der Extraction den höchsten Schwefelgehalt aufweisenden Sulfide (38,14 % S) wurden aus einer etwa 12 % freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit gefällt.

Darüber hinaus nimmt der Trisulfidgehalt wieder zu, und aus einer Flüssigkeit mit 27,69 % freier Salzsäure ist überhaupt kein Antimon mehr abgeschieden worden. Letzteres beruht auf der lösenden Wirkung genannter Säure dem Antimonpentasulfid gegenüber. Aus demselben Grunde hängt der Trisulfidgehalt eines aus stark saurer Lösung gefällten Niederschlags davon ab, wie lange derselbe mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt.

4. Entgegen der bisherigen Annahme ist der aus Schlippe'schem Salze mittelst verdünnter Säuren erhältliche Niederschlag nicht Antimonpentasulfid, sondern ein Gemisch von Sb_2S_3 und S mit variablen Mengen von Sb_2S_5.

5. Die aus saurer Lösung bei circa 75° erhaltenen Niederschläge bestehen entweder ganz oder nahezu aus einem Gemenge von $Sb_2S_3 + 2S$. Der Gehalt an Trisulfid ist von der Höhe der Temperatur, dem Procentgehalt an freier Säure und der Berührungsdauer des Niederschlags mit der erhitzten, sauren Flüssigkeit abhängig.

Als weiteres Resultat ist zu erwähnen, dass

6. Antimonpentasulfid durch Schwefelkohlenstoff und andere (unter 100° siedende) Lösungsmittel — selbst in der Wärme — nicht oder ganz unbedeutend zersetzt wird.

Antimon und Arsen unterscheiden sich also wesentlich durch das Verhalten ihrer Pentasulfide gegen Säuren. Während nämlich Arsenpentasulfid in Chlorwasserstoffsäure unlöslich und daher in reinem Zustande erhältlich ist, wenn man Schwefelwasserstoff in eine auf 70° erwärmte, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Arsensäurelösung einleitet[1]), resultirt im

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. **192**, 319; Brauner u. Tomiček, Trans. 1888, **53**, 145, und Monatshefte für Chemie **8**, 607; Mc. Kay, Zeitschr. analyt. Chem. **27**, 632.

analogen Falle bei Antimon das Trisulfid, als Folge der Löslichkeit des Fünffach-Schwefelantimons in genannter Säure.[1])

Nachdem die aus alkalischen, neutralen und sauren Antimonsäurelösungen durch Schwefelwasserstoffwasser oder gasförmigen Schwefelwasserstoff in der Kälte, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme gefällten Niederschläge, gleichgültig, ob das Fällungsmittel zur Antimonlösung oder umgekehrt diese in das Fällungsmittel gegossen wurde, nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ausnahmslos trisulfidhaltig waren, ist die Existenz des reinen Antimonpentasulfids höchst unwahrscheinlich. Jedenfalls ist aus dem bisher Gesagten ersichtlich, dass seine etwaige Darstellung nur aus saurer Lösung und da nur unter ganz bestimmten Temperatur- und Concentrationsverhältnissen erfolgen könnte.

Es erübrigt noch bezüglich der gewichtsanalytischen Bestimmung des Antimons zu erwähnen, dass das Antimonpentasulfid — schon seiner leichten Zersetzlichkeit halber — ein für die quantitative Analyse gänzlich ungeeigneter Körper ist, so dass zu diesem Zwecke nur schwarzes, krystallinisches Trisulfid oder noch besser Antimontetroxyd in Betracht kommen, wenn letzteres, wie es nach den Untersuchungen O. Brunk's[2]) der Fall zu sein scheint, als constante Verbindung erhältlich ist.

Laboratorium der chemischen Fabrik Heufeld in Oberbayern.

---

[1]) Auch die aus schwefelsauren und weinsauren Lösungen gefällten Niederschläge waren durchgängig trisulfidhaltig.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **34**, 171.

Mittheilung aus dem chemischen Institut von W. Staedel, Technische Hochschule zu Darmstadt.

Ueber Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicylsäure[1]);

von

Georg Heyl.

Nach der Griess'schen Reaction werden Amidoverbindungen durch Diazotirung und nachfolgende Zersetzung der wässrigen Lösungen der Diazosalze leicht in Hydroxylverbindungen verwandelt — die NH_2-Gruppe wird durch OH ersetzt. Ausnahmen von dieser ganz allgemeinen Regel wurden durch die Beobachtungen Staedel's[2]) ermittelt. Derselbe diazotirte Diamidobenzophenone, zersetzte die Diazoverbindungen durch kochendes Wasser und erhielt hierbei neben Dioxybenzophenonen in geringer Menge noch andere phenolartige Körper. Bei Verwendung von Di-o-Diamidobenzophenon verläuft die Reaction in der Weise, dass das intermediär gebildete Dioxybenzophenon sofort Wasser abspaltet, wobei als Hauptprodukt Diphenylenketonoxyd und als Nebenprodukt Oxydiphenylenketon entstehen.

Eine analoge Reaction wurde auch von O. Fischer und H. Schmidt[3]) beobachtet, welche bei der Zersetzung des diazotirten o-Amidodiphenylmethans durch heisses Wasser neben o-Oxydiphenylmethan das Fluoren erhielten. Ebenso wurde die von Staedel[4]) zuerst beobachtete Reaction, nach welcher unter gleichen Bedingungen aus o-Amidobenzophenon Diphenylenketon entsteht, einige Zeit später durch Graebe's[5]) Arbeiten bestätigt. Endlich beobachteten neuerdings Fritz Ullmann und Ed. Mallet[6]) bei der Zersetzung von diazotirtem o-Aminophenyl-p-tolyl-keton neben der Bildung von

---

[1]) Vorläufige Mittheilung Ber. **31**, 3033 u. Referat, Chem. Centralblatt 1899, 257.

[2]) Ber. **27**, 3363; **28**, 111; Ann. Chem. **283**, 176.

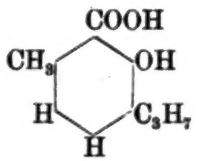
[3]) Ber. **27**, 2788. [4]) Ber. **27**, 3363.

[5]) Ber. **27**, 3484. [6]) Ber. **31**, 1694.

3-Methylfluorenon das Auftreten einer geringen Menge o-Oxyphenyl-p-tolylketon.

Das in nachfolgender Arbeit durch eine Reihe von Derivaten charakterisirte Oxydiphenylenketon ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil es durch die Kalischmelze eine im Kern phenylirte Salicylsäure — von Staedel[1]) o-Phenylsalicylsäure genannt — liefert, die in ihrem Verhalten der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich ist. Die o-Phenylsalicylsäure lieferte einen interessanten Beitrag zur Bestätigung des V. Meyer'schen Esterificirungsgesetzes. Das Estergesetz[2]) lautet bekanntlich folgendermassen: Befinden sich in aromatischen Säuren in beiden Orthostellungen zum Carboxyl Substituenten, so wird die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure nicht nur erschwert, sondern völlig aufgehoben. Während nun die Gültigkeit des Gesetzes für die folgenden Gruppen und Elemente, nämlich Cl, Br, NO_2, CH_3, COOH mit Sicherheit constatirt worden war, schien dies für die Hydroxylgruppe[3]) nur in beschränktem Maasse zu gelten.

Diese scheinbare Ausnahme wurde zuerst an der Thymotinsäure[4])



beobachtet, welche obigem Gesetz entgegen etwas Ester liefert. Spätere Versuche[5]) ergaben allerdings, dass in reinem Zustande auch die Thymotinsäure keinen Ester giebt. Aber auch schon die Salicylsäure[6]) selbst verhält sich anders wie die übrigen substituirten Benzoësäuren, denn während letztere sämmtlich 90% Ester liefern, giebt erstere in der Kälte nur etwa 50% und erst in der Hitze über 90%. In Gegenwart der Hydroxylgruppen schienen also die Verhältnisse anders zu liegen.

Es ergab sich aber, dass auch die mit Hydroxyl substituirten Säuren dem Estergesetz folgen, und zwar dann, wenn die beiden Orthostellungen neben der Carboxylgruppe durch

[1]) Ber. 28, 112. [2]) Ber. 27, 1586.
[3]) Ber. 27, 1582. [4]) Ber. 27, 1582 u. Ber. 28, 1256.
[5]) Ber. 28, 1257. [6]) Ber. 27, 1581.

Substituenten besetzt sind, und wenn einer dieser Substituenten die Hydroxylgruppe ist. Da Säuren von solcher Constitution äusserst spärlich bekannt sind, so war die Untersuchung der o-Phenylsalicylsäure auf ihre Esterificirbarkeit in der Kälte sehr ausschlaggebend, und es ergab sich in der That, dass die o-Phenylsalicylsäure[1]) dem Gesetz entsprechend keinen Ester gab. Durch die Unfähigkeit, in der Kälte mit Alkohol und Salzsäure esterificirt zu werden, unterscheidet sich auch die o-Phenylsalicylsäure von der Salicylsäure, die ja, wie oben erwähnt, verhältnissmässig leicht Ester unter den angegebenen Bedingungen giebt.

Herr Professor Staedel hatte die Liebenswürdigkeit, mir die Untersuchung des Oxydiphenylenketons zu überlassen, und sollen die Resultate darüber nachstehend mitgetheilt werden.

Als Ausgangsmaterial diente mir das von Staedel[2]) zuerst dargestellte o-o-Dinitrobenzophenon vom Schmelzp. 188°. Dasselbe wurde mir in grösserer Menge von den Herren A. von Tatschaloff und A. Raiss dargestellt, und spreche ich denselben auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus.

Reduction des o-o-Dinitrobenzophenons.

Bei früheren Versuchen[3]) wurde das o-o-Dinitrobenzophenon in Gegenwart von Eisessig mit einem grossen Ueberschuss einer stark salzsauren Zinnchlorürlösung reducirt. Man erhält hierbei die Base zwar in guter Ausbeute, doch war diese Art der Reduction so zeitraubend, dass zunächst versucht wurde, eine einfachere Methode aufzufinden. Es ergab sich, dass bei Verwendung von Eisenpulver und Eisessig die Reduction in kurzer Zeit und mit sehr guter Ausbeute ausgeführt werden kann. Als Eisenpulver diente ein von der Firma E. Merck bezogenes officinelles Ferrum pulveratum.

Das Reductionsverfahren wird folgendermaassen ausgeführt: 15 Grm. o-o-Dinitrobenzophenon (am geeignetsten ist das aus Eisessig umkrystallisirte Produkt) werden fein gepulvert und

---

[1]) Ber. 28, 1257.
[2]) Ann. Chem. 194, 347, 368; Ber. 23, 2577.
[3]) Ann. Chem. 218, 349; 283, 171.

innig mit 45 Grm. Eisenpulver vermischt. Es ist empfehlenswerth, das Dinitroprodukt möglichst fein zu pulvern, da die Reduction dann viel rascher vor sich geht. Unterdess werden in einem mit Steigrohr versehenen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben 150 Ccm. Eisessig im Wasserbad auf 40°—50° erhitzt. Das obige Gemisch wird nun unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen nach und nach in den Eisessig eingetragen, wobei jedes Mal das Ende der ziemlich heftigen Reaction abgewartet werden muss. Ein weiteres Erwärmen auf dem Wasserbad ist vorerst unnöthig, da die Masse sich von selbst bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Beim Eintragen grösserer Mengen auf ein Mal, wird die Reaction leicht so heftig, dass ein Herausschleudern der Reactionsmasse aus dem Gefäss zu befürchten ist. Nachdem etwa die Hälfte des Gemenges auf diese Weise eingetragen, beginnt eine gelbgrüne Masse sich auszuscheiden, deren Menge rasch so zunimmt, dass der Kolbeninhalt kaum mehr umgeschüttelt werden kann. Man giebt nun noch weitere 75 Ccm. Eisessig in Portionen von je 25 Ccm. zu und trägt zwischen durch in die wieder etwas verflüssigte Masse den Rest des Gemisches allmählich wie oben ein. Gegen das Ende zu verläuft die Reaction manchmal äusserst heftig, und muss daher zuletzt das Eintragen sehr vorsichtig und langsam geschehen. Zur Vollendung der Reaction ist das Gemenge noch 15—20 Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die lebhafte Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat. Das Ende der Reaction giebt sich durch Abscheidung einer gelblichgrünen, breiigen Masse zu erkennen, welche beim Erhitzen auf dem Wasserbad durch Oxydation an der Oberfläche braun wird. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird nun das erhaltene Produkt abgekühlt und unter starkem Umschütteln allmählich mit Wasser versetzt. Sobald etwa 125 Ccm. Wasser zugegeben sind, ist alles mit tiefbrauner Farbe in Lösung gegangen, indem sich nun eine wässrige Lösung des essigsauren Salzes der Base gebildet hat. Der Hauptvortheil dieses Reductionsverfahrens liegt nun darin, dass das essigsaure Salz der Base schon leicht durch Wasser hydrolysirt wird. Nach weiterer Zugabe von 125 Ccm. Wasser entsteht nämlich wiederum ein Niederschlag, und zwar scheidet sich hierbei die Base sofort krystallinisch in gelb-

grünen Blättchen aus. Das abgeschiedene Produkt wird auf einem Filter an der Saugflasche gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende kaum mehr sauer reagirt. Das Filtrat darf nur schwach rothgelb gefärbt sein. Auf dem Filter bleibt dann die grüngelbe Base mit überschüssigem Eisen vermengt zurück. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit viel Wasser (auf 15 Grm. etwa 4 Lit.) wiederholt ausgekocht, vom Eisen heiss abfiltrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach dem Erkalten scheidet sich die in kaltem Wasser fast unlösliche Base in prächtigen goldgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt der reinen Base liegt bei 132°—133°. Die Ausbeute an umkrystallisirter Base betrug aus 30 Grm. o-o-Dinitrobenzophenon 22,6 Grm.

Von Derivaten des o-o-Diamidobenzophenons wurde mittelst Thioessigsäure nach dem von Pawleski[1]) angegebenen Verfahren die Acetylverbindung dargestellt.

Acetylirung des o-o-Diamidobenzophenons.

In einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr wurden 0,5 Grm. Base in 1 Grm. absoluten Alkohols gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Thioessigsäure versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt unter starkem Umrühren tropfenweise in Eiswasser eingetragen. Die Acetylverbindung scheidet sich hierbei Anfangs als Oel ab, geht aber bald in eine schneeweisse krystallinische Masse über. Das Rohprodukt wird auf einem Filter gesammelt, zur Entfernung von etwa anhängender Thioessigsäure mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält daraus die Acetylverbindung in derben, schwachgelblichen Krystallen. Da die Schmelzpunktsprobe ergab, dass die Verbindung nicht ganz einheitlich war, sondern zum Theil bei 154°, der Rest aber erst bei 167,5° schmolz, so wurde das Produkt noch mehrmals aus Essigester umkrystallisirt. Die hieraus gewonnenen Krystalle sind besonders gut ausgebildet, besitzen eine schwach grünliche Farbe und sind völlig durchsichtig. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°. Der bei 167,5°

[1]) Ber. 31, 661.

schmelzende Antheil war in so geringer Menge vorhanden, dass er nicht weiter isolirt werden konnte.

Die Stickstoffbestimmung der bei 154° schmelzenden Substanz hatte folgendes Resultat:

0,152 Grm. Subst. gaben bei 15° und 753 Mm. Druck 12,5 Ccm. N.

	Berechnet für $CO(C_6H_4.NH.COCH_3)_2$:	Gefunden:
N	9,45	9,54 %.

Darstellung des o-o-Nitroamidobenzophenons.

Bei der Reduction des Dinitrobenzophenons war Anfangs nicht die dreifache Menge Eisenpulver, sondern nur die gleiche Gewichtsmenge des angewandten Nitrokörpers genommen worden. Die Reduction selbst wurde in gleicher Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt. Beim Verdünnen des Reductionsprodukts mit wenig Wasser schied sich aber hierbei zunächst eine hellgelbe Masse ab, die, wie die spätere Untersuchung ergab, hauptsächlich aus Nitroamidobenzophenon bestand, während erst bei Zusatz von mehr Wasser auch bei diesen Versuchen die in überwiegender Menge gebildete Diamidobase in grünlichgelben Blättchen ausgefällt wurde. Der auf dem Filter gesammelte und mit Wasser tüchtig ausgewaschene Niederschlag stellt eine grünlichgelbe Masse dar. Das ablaufende Filtrat war blutroth gefärbt. Beim Umkrystallisiren dieses Rohprodukts aus viel Wasser schieden sich zunächst in kleiner Menge lange braune Nadeln aus, die im Gegensatz zu der Diamidobase in verdünnter Schwefelsäure unlöslich sind. Um diese Verbindung in etwas grösserer Menge zur näheren Untersuchung zu gewinnen, wurde aus mehreren Präparaten zunächst die Diamidobase mit verdünnter Schwefelsäure herausgelöst, wobei darin unlösliche Nadeln zurückblieben. Im Ganzen konnten so etwa 0,6 Grm. des fraglichen Körpers isolirt werden. Die in der schwefelsauren Lösung befindliche Diamidobase wurde mit Ammoniak ausgefällt und schmolz, aus Wasser umkrystallisirt, bei 132°—133°.

Die isolirten Nadeln stellten aber noch nicht eine einheitliche Verbindung dar, sondern bestanden aus einem Gemenge des Nitroamidobenzophenons mit unverändertem Dinitro-

benzophenon. Die Trennung dieser beiden Körper lässt sich leicht mit concentrirter Salzsäure ausführen, indem das Nitroamidobenzophenon in dieser löslich, das Dinitroprodukt aber unlöslich ist. Der in Salzsäure unlösliche Antheil (etwa 0,1 Grm.) liefert, aus Toluol umkrystallisirt, die bei 188° schmelzenden charakteristischen langen Nadeln des o-o-Dinitrobenzophenons. Aus der salzsauren Lösung des Nitroamidobenzophenons wurde die Base mittelst Alkali abgeschieden und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie dann in langen braungelben Nadeln, die bei 149°—150° schmelzen. Aus sehr viel Wasser umkrystallisirt, bildet sie hellgelbe Nädelchen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1982 Grm. Subst. gaben 0,4691 Grm. CO_2 und 0,0782 Grm. H_2O.
0,1656 Grm. Subst. gaben bei 12° und 750 Mm. Druck 17 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
C	64,46	64,54
H	4,13	4,38
N	11,57	12,02.

Um dieses Nitroamidobenzophenon in grösserer Menge darzustellen, wurde unter Verwendung einer noch geringeren Eisenmenge folgender Reductionsversuch ausgeführt.

1 Grm. o-o-Dinitrobenzophenon mit 0,8 Grm. Eisenpulver fein zerrieben, wurden ganz allmählich in 10 Ccm. mässig erwärmten Eisessig eingetragen und dann etwa 15 Minuten lang auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Die Temperatur durfte hierbei nicht über 50° steigen. Bei vorsichtiger Verdünnung der Reactionsmasse mit Wasser entstand zunächst eine braungrüne Lösung, die auf Zusatz von mehr Wasser ziegelroth wurde und bei noch weiterem Wasserzusatz braungrüne Flocken ausschied. Nach dem völligen Erkalten wurden die Flocken abgesaugt und gut ausgewaschen. Das Filtrat war tiefroth gefärbt und schied bei sehr starker Verdünnung gelbe Nädelchen in geringer Menge (0,1 Grm.) ab, von denen bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure 0,08 Grm. unlöslich blieben.

Das auf dem Filter gesammelte flockige Produkt schied, mit viel Wasser wiederholt ausgekocht und heiss filtrirt, eine gelbbraune Masse ab, die abgesaugt und getrocknet 0,57 Grm. wog. Aus diesen 0,57 Grm. wurde durch Ausziehen mit ver-

dünnter Schwefelsäure die Diamidobase entfernt und als solche nach dem Ausfällen mit Ammoniak durch Bestimmung des bei 132°—133° liegenden Schmelzpunkts identificirt. In verdünnter Schwefelsäure blieben 0,25 Grm. ungelöst. Da beim ersten Auskochen des flockigen Niederschlags noch ziemlich viel ungelöst geblieben war, wurde dieser Rückstand noch öfter mit viel heissem Wasser behandelt und konnten nochmals 0,1 Grm. der gelben, in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Nädelchen isolirt werden. Als Ausbeute von in verdünnter Schwefelsäure unlöslichem Produkt ergab sich etwa 0,5 Grm. Diese 0,5 Grm. waren aber noch nicht einheitlich, sondern es musste in der oben beschriebenen Weise mittelst starker Salzsäure die Trennung des Nitroamidobenzophenons von unverändertem Dinitroprodukt durchgeführt werden. Die Ausbeute an reinem bei 149°—150° schmelzenden Produkt betrug nur 0,21 Grm. Reductionsversuche mit Magnesiumpulver, Zinkstaub, Schwefelammonium etc. lieferten bis jetzt kein gutes Resultat, doch sollen die Versuche zur Erzielung einer besseren Ausbeute fortgesetzt werden. Sobald grössere Mengen zur Verfügung stehen, soll versucht werden, durch Diazotirung und Zersetzung des Diazoprodukts durch heisses Wasser zu einem Nitrodiphenylenketon zu gelangen.

Diazotirung des o-o-Diamidobenzophenons.

Staedel[1]) führte die Diazotirung des Diamidobenzophenons in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung mittelst Natriumnitrit aus und zersetzte das Diazoprodukt im Entstehungszustande sogleich durch heisses Wasser. Wird bei Ausführung dieser Methode das Verhältniss von Base zu Natriumnitrit nicht derart gewählt, dass von ersterer stets ein möglichst kleiner Ueberschuss vorhanden ist, so wird die Ausbeute leicht durch Abscheidung harziger Massen sehr verringert. Bei Verarbeitung grösserer Mengen dürfte es nun nicht immer leicht sein, dieses richtige Verhältniss zu treffen. Es gelang, eine sichere Diazotirungsmethode zu ermitteln, welche nicht nur eine viel einfachere Ausführung gestattet, sondern auch das

[1]) Ann. Chem. 283, 175.

gesuchte Oxydiphenylenketon in grösserer Menge, wie bei dem alten Verfahren, lieferte.

Ein für diesen Zweck sehr bequemes Diazotirungsmittel wurde im Aethylnitrit gefunden. Anfänglich wurde reines Aethylnitrit verwendet, doch stellte sich später heraus, dass die Diazotirung mit dem käuflichen Produkt (15procent. der Firma Merck) sich besser ausführen liess. Die vielfachen vergeblichen Versuche sollen hier nicht beschrieben werden, sondern nur das Verfahren, nach welchem zuletzt das Oxydiphenylenketon in grösserer Menge dargestellt wurde.

Darstellung des Oxydiphenylenketons und Trennung vom gleichzeitig entstehenden Xanthon.

In einem geräumigen Kolben werden 5 Grm. o-o-Diamidobenzophenon in 250 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1:5) und 2 Lit. Wasser gelöst. Der klaren Lösung setzt man bei Zimmertemperatur einige Tropfen Aethylnitrit zu, worauf sich die beginnende Diazotirung sofort durch das Auftreten einer intensiven Rothfärbung zu erkennen giebt. Unter starkem Umschütteln fügt man nun weiter tropfenweise in Intervallen von 1—2 Minuten Aethylnitrit zu. Die Flüssigkeit wird dabei zusehends heller und ihre rothe Farbe geht schliesslich in Hellgelb über. Sobald der Farbenumschlag deutlich zu erkennen ist, kann die Diazotirung als beendet angesehen werden. Die Flüssigkeit enthält jetzt überschüssiges Aethylnitrit, wovon man sich durch eine Tüpfelprobe auf Jodcadmiumstärkepapier überzeugte. Die Diazolösung wurde nun sofort durch Einleiten von Wasserdampf zersetzt; bei etwa 80° beginnt unter Gelbfärbung des Kolbeninhalts eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Die Flüssigkeit wurde zusehends trüber und nach mehrmaligem lebhaftem Aufwallen beginnt die Abscheidung gelber Nädelchen. Das Einleiten von Wasserdampf ist alsdann sofort einzustellen, da bei zu langer Dauer desselben eine theilweise Verharzung der abgeschiedenen Masse eintritt. Nach 12stündigem Stehenlassen findet sich dann bei richtig geleiteter Operation in der klaren Flüssigkeit eine reichliche Menge langer Nadeln von braungelber Farbe, welche nach dem Abfiltriren mit Wasser etwas zu waschen und im Vacuumexsiccator zu trocknen sind. Ein

Trocknen im Wasserbad ist nicht zu empfehlen, da hierbei leicht eine theilweise Verschmierung eintritt. Das Gewicht der getrockneten Nadeln, die aus einem Gemenge von Xanthon und Oxydiphenylenketon bestehen, beträgt 4—4,2 Grm.

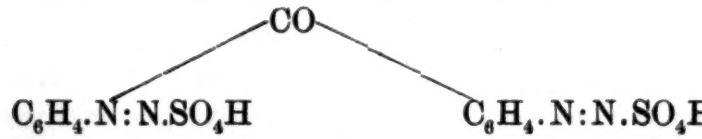
Die früher angewandte Methode der Trennung beider, durch Extrahiren des Gemenges mit kalter verdünnter Natronlauge, erwies sich als umständlich, und es wurde daher später wie folgt verfahren. Das Gemisch (ca. 4 Grm.) wurde mit 150 Ccm. 10procent. Kalilauge aufgekocht. Das Oxydiphenylenketon löste sich mit rothgelber Farbe in der Lauge auf und konnte durch heisse Filtration von dem in Kalilauge unlöslichen Xanthon getrennt werden. Nach dem Ausziehen mit heisser Kalilauge wurde das unlösliche Xanthon noch 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht und schliesslich auf dem Filter so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagirte. Das auf dem Filter zurückbleibende unreine Xanthon wurde im Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,95—1,98 Grm.

Das alkalische, rothgelb gefärbte Filtrat trübt sich nach dem Erkalten durch Ausscheidung des Kaliumsalzes des Oxydiphenylenketons, welches sich meist flockig, manchmal aber auch in schönen Nadeln abscheidet. Das freie Oxydiphenylenketon erhält man in hellgelben Flocken durch vorsichtige Ansäuerung der vollständig erkalteten alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

Vorversuche hatten ergeben, dass das beste Reinigungsmittel für das Oxydiphenylenketon in einer Destillation mit Wasserdampf besteht. Da nun das mit Schwefelsäure ausgefällte Produkt noch nicht völlig rein war, so wurde direct aus der angesäuerten Flüssigkeit das Oxydiphenylenketon mit Wasserdampf abgetrieben. Es geht zwar ziemlich schwer mit Wasserdampf über, so dass z. B. für die hier angegebenen Mengen etwa 2—3 Lit. überzudestilliren sind, doch ist dieses Reinigungsverfahren trotzdem sehr zu empfehlen, da hierdurch ein Produkt von ausgezeichneter Reinheit erzielt wird. Das Oxydiphenylenketon scheidet sich im Destillat in Form schöner hellgelber Nädelchen ab. Nach vollständigem Erkalten werden dieselben abfiltrirt und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute an chemisch reinem Produkt beträgt 1,10—1,15 Grm.

Der Schmelzpunkt liegt bei 115°. Da das Filtrat noch etwas gelblich gefärbt war, wurde dasselbe nochmals alkalisch gemacht und auf ein kleines Volumen eingedampft. Die minimale Abscheidung beim nunmehrigen Ansäuern zeigte aber, dass diese Verarbeitung wohl unterbleiben kann.

Feste Diazoverbindung des o-o-Diamidobenzophenons.
(Benzophenon-o-o-bisdiazoniumsulfat.)



Die Untersuchungen von R. Möhlau und Berger[1]) haben ergeben, dass bei der Einwirkung eines Diazosalzes auf eine cyklische Verbindung der Stickstoff entweicht und die Phenylgruppe an Stelle von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff eintritt. Dergleichen Condensationsreactionen wurden auch von Gattermann[2]) und Knövenagel[3]), sowie von Culmann und Gasiorowsky[4]) bei der Bildung von Diphenyl beobachtet. Bei den orthoamidirten Benzophenonen (und auch deren Homologen) findet intramolekulare Condensation in Form der Verkettung zweier Benzolkerne statt.

Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es sich nicht ermöglichen liesse, direct in dem diazotirten o-o-Diamidobenzophenon eine solche Condensation hervorzurufen. Zu diesem Zwecke wurde die feste Diazoverbindung dargestellt.

Verfahren zur Darstellung fester Diazoverbindungen finden wir zuerst von Peter Griess[5]) angegeben, der zunächst in wässriger Lösung mit freier salpetriger Säure diazotirte und dann durch Zusatz grosser Mengen Alkohol und Aether die feste Diazoverbindung zur Abscheidung brachte. Eine sehr bequeme Methode wurde aber von Knövenagel[6]) angegeben, welcher fand, dass sich feste Diazoverbindungen ganz allgemein

---

[1]) Ber. 26, 1994. [2]) Ber. 23, 1226.
[3]) Ber. 28, 2049.
[4]) Dies. Journ. [2] 40, 97 (s. auch Ber. 26, 1996).
[5]) Ann. Chem. 137, 39.
[6]) Ber. 23, 2994; Ber. 28, 2048.

darstellen lassen durch Verwendung von Amylnitrit in alkoholischer Lösung, wobei sich in den meisten Fällen die Verbindungen direct krystallinisch abscheiden, event. durch einen Aetherzusatz zur Ausfällung gebracht werden können.

In unserem speciellen Falle gelang es nun nicht, mit Hülfe von Amylnitrit zu einem guten Resultat zu kommen, da die gebildete Diazoverbindung sich nur schmierig abschied.

Viel bessere Resultate lieferte auch hier das Aethylnitrit. Anfänglich wurde mit gasförmigem Aethylnitrit gearbeitet, das unter den verschiedensten Bedingungen auf die schwefelsaure alkoholische Lösung der Base zur Einwirkung gebracht wurde. Dabei schied sich die feste Diazoverbindung zwar sofort ab, doch war sie in den meisten Fällen etwas schmierig und ging erst durch Aetherzusatz in eine weisse krystallinische Masse über. Vielfache Versuche ergaben, dass man am besten mit reinem flüssigen Aethylnitrit zum Ziele gelangt. Das verwendete Aethylnitrit wurde nach der Vorschrift im V. Meyer-Jacobson'schen Lehrbuch Band I S. 207 dargestellt, durch Destillation gereinigt und mittelst geschmolzenen Chlorcalciums vollständig entwässert.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt. 0,5 Grm. o-o-Diamidobenzophenon wurden in 10 Grm. absolutem Alkohol (vorher mit Pottasche noch vollständig entwässert) und 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die sich erhitzende Lösung kühlte man ab und fügte, sobald die Temperatur etwa 30° erreicht hatte, einige Tropfen Aethylnitrit unter starkem Umschütteln zu. Schon beim Zugeben weniger Tropfen Aethylnitrit schied sich unter Rothfärbung der Flüssigkeit die Diazoverbindung in weissen Flocken aus, ging aber beim Umschütteln wieder in Lösung. Ohne die Temperatur über 35° steigen zu lassen, wurde nun tropfenweise weiter Aethylnitrit zugegeben, bis ein kleiner Ueberschuss davon vorhanden war. (Eine Erwärmung über 35° ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst unter Stickstoffentwicklung theilweise Zersetzung eintritt.) Man liess das Produkt nun gut verkorkt und vor Licht geschützt stehen, und bald schied sich die Diazoverbindung am Boden des Gefässes als weisses krystallinisches Pulver ab. Nach 3—4 Stunden ist die Ausscheidung als beendet anzusehen. Man saugte nun die Flüssigkeit rasch ab, wusch mit ganz absolutem, über

Natrium destillirtem Aether die rothe Mutterlauge weg und trocknete im braunen Exsiccator im Vacuum. Die feste Diazoverbindung stellte dann ein schneeweisses krystallinisches Pulver dar, welches vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren liess. Die Ausbeute an Diazosulfat aus 0,5 Grm. Base betrug 0,68 Grm. In absolutem Alkohol, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester ist es fast unlöslich, dagegen löslich in verdünntem Alkohol, Eisessig und Methylalkohol. Aus letzterem lässt es sich unzersetzt umkrystallisiren und resultirt dann in weissen Nädelchen. In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich. Erhitzt man eine kleine Probe auf dem Platinspatel oder im Capillarröhrchen, so tritt starke Verpuffung unter Hinterlassung einer sich sehr stark aufblähenden Kohle ein. Im Capillarröhrchen im Schmelzpunktapparat erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei 111°—112° unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Besonders charakteristisch ist die prachtvolle Carmoisinrothfärbung, welche durch Zugabe einer Spur fester Diazoverbindung zu einer alkalischen Lösung von α-Naphtol entsteht.

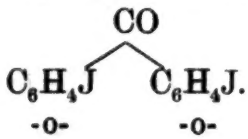
Eine Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode unter Vertheilung der Diazoverbindung auf eine möglichst lange Schicht feinen Kupferoxyds ausgeführt.

0,1940 Grm. Subst. gaben bei 18° und 754 Mm. Druck 22,1 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_9S_2$:	Gefunden:
N	13,02	13,05 %.

Die vielfachen Versuche, welche ausgeführt wurden, um aus der festen Diazoverbindung in besserer Ausbeute zum Oxydiphenylenketon zu gelangen, sollen hier nicht aufgeführt werden. Sie führten bis jetzt noch zu keinem guten Resultat, sollen aber noch weiter fortgesetzt werden. Ebenso sind mit den anderen Diazosalzen diesbezügliche Versuche in Aussicht genommen.

o-o-Dijodbenzophenon,



1 Grm. o-o-Diamidobenzophenon wurde in 25 Ccm. verdünnter Schwefelsäure und 150 Ccm. Wasser gelöst und unter Umschütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise mit Aethylnitrit versetzt, bis die Anfangs auftretende rothe Farbe in Hellgelb umgeschlagen war. Andererseits wurde etwas mehr als die berechnete Menge Jodkalium in Wasser gelöst und dieser Lösung unter starkem Umschütteln nach und nach die Diazolösung zugefügt. Sofort beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und eine schwarzbraune, flockige Masse scheidet sich ab. Zur vollständigen Zersetzung der Diazolösung wird dann einmal aufgekocht und nach 12 Stunden abfiltrirt. Die auf dem Filter gesammelten braunen Flocken werden zur Entfernung von etwas abgeschiedenem freien Jod mit wenig schwefliger Säure ausgewaschen und dann getrocknet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in Form glänzender weisser Blättchen, die bei 106°—107° schmelzen.

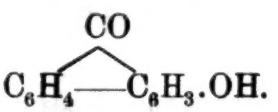
Bei der Jodbestimmung nach Carius ergaben:

0,1399 Grm. Subst. 0,1507 Grm. Jodsilber.

	Berechnet für $C_{13}H_8OJ_2$:	Gefunden:
J	58,52	58,21 %.

In ähnlicher Weise wurde auch das o-o-Dichlorbenzophenon dargestellt, doch konnte es bis jetzt noch nicht in krystallisirte Form übergeführt werden.

Oxydiphenylenketon,



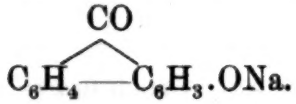
In reinem Zustande durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, bildet das Oxydiphenylenketon kleine hellgelbe Nadeln. Sehr schön erhält man die Verbindung auch in langen Nadeln,

wenn sie in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wieder erwärmt und nun langsam erkalten gelassen wird. Ebenso lässt sie sich leicht aus Eisessig, Benzol und besonders aus Essigester in schönen glänzenden, durchsichtigen Nadeln von goldgelber Farbe erhalten. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 115°. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten wie das Diphenylenketon.[1]) Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Oxydiphenylenketon in concentrirter Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe leicht auf und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Wird aber die Lösung in concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt bei nachheriger Verdünnung mit Wasser keine Abscheidung ein, sondern die Flüssigkeit bleibt klar.

Salze des Oxydiphenylenketons.

Von den Salzen des Oxydiphenylenketons ist besonders das Natriumsalz durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Man erhält es in grossen rothgelben, glänzenden Blättern beim Auflösen und Wiedererkaltenlassen des Oxydiphenylenketons in ziemlich concentrirter Natronlauge. Eine nochmals aus Wasser umkrystallisirte Probe wurde zur Analyse benutzt.

Natriumbestimmung im Oxydiphenylenketonnatrium,



Das bei 110° getrocknete Salz wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Oxydiphenylenketon wurde abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zu bemerken war. Das Filtrat wurde in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft.

Hierbei lieferten 0,15 Grm. Natriumsalz 0,0495 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_7O_2Na$:	Gefunden:
Na	10,55	10,68 %.

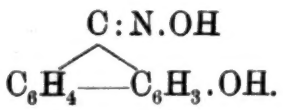
[1]) Ann. Chem. 1873, 6, 374.

Das Kaliumsalz erhält man in analoger Weise durch Auflösen des Oxydiphenylenketons in Kalilauge. Es krystallisirt zwar weniger leicht als das Natriumsalz, doch kann es sowohl in grossen goldgelben Blättern als auch in Nadeln erhalten werden. Kocht man die verdünnte wässrige Lösung, so wird es hydrolysirt, und freies Oxydiphenylenketon scheidet sich aus.

Das Ammoniumsalz bildet weisse Nadeln, die sich leicht aus einer Lösung des Oxydiphenylenketons in heissem Ammoniak beim Erkalten ausscheiden.

Das Silbersalz wird durch Fällen einer Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellt. Es besitzt eine rothe Farbe. Verwendet man eine warme Ammoniumsalzlösung, so scheidet sich das Silbersalz in rothen Blättchen aus.

Oxim des Oxydiphenylenketons,

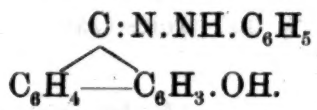


Zu einer Lösung von 0,65 Grm. Oxydiphenylenketon in 10 Ccm. absolutem Alkohol wurden nacheinander 0,5 Grm. salzsaures Hydroxylamin, gelöst in 2 Ccm. Wasser, und 0,8 Grm. Natronhydrat, ebenfalls gelöst in 2 Ccm. Wasser, zugegeben. Bei der Zugabe des Natronhydrats tritt eine intensive Gelbrothfärbung durch Bildung des Natriumsalzes auf. Man erhitzt nun 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade. In der Wärme ist die Flüssigkeit gelbroth gefärbt, nimmt aber beim Erkalten eine bräunlichgrüne Farbe mit grüner Fluorescenz an. Die erkaltete Lösung wird mit gleichviel Wasser verdünnt und mit ganz verdünnter Salzsäure eben angesäuert. Das gebildete Oxim scheidet sich dann als grünlichgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute des gelblichgrünen, kleinkrystallinischen Rohprodukts beträgt 0,7 Grm. Zur Reinigung wird das Rohprodukt wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. In reinem Zustande bildet das Oxim schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 169°—170° schmelzen.

0,1722 Grm. Subst. gaben bei 18° und 761 Mm. Druck 10,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_9NO_2$:	Gefunden:
N	6,63	6,97 %.

Hydrazon des Oxydiphenylenketons,

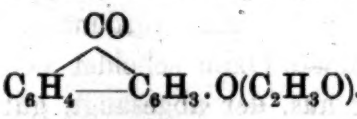


Etwas mehr als die berechnete Menge frisch destillirten Phenylhydrazins wurde in 2 Ccm. Wasser und 2 Ccm. Eisessig gelöst. Der klaren Flüssigkeit wurde eine Lösung von 0,5 Grm. Oxydiphenylenketon in etwa 3 Ccm. Eisessig zugefügt. Die Lösung des Oxydiphenylenketons wurde durch Erhitzen hergestellt und sodann noch warm der Phenylhydrazinlösung zugegeben. Sofort trat eine rothbraune Färbung ein, und nach wenigen Minuten schied sich das gebildete Hydrazon als ein hellgelber Krystallbrei aus. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch circa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und die Krystallmasse nach dem Absaugen und tüchtigen Auswaschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt wird in Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Durch Erwärmen wird dann nochmals klar gelöst und nun langsam erkalten gelassen. Das Hydrazon scheidet sich dann in langen Nadeln von goldgelber Farbe aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°—174°.

0,2020 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 760 Mm. Druck 16,85 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	9,79	9,90 %.

Acetylverbindung des Oxydiphenylenketons,



0,5 Grm. Oxydiphenylenketon wurden mit 5 Grm. frisch destillirtem Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde das Reactionsprodukt

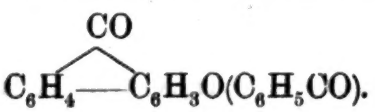
durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und in kaltes Wasser eingegossen. Die Acetylverbindung schied sich dann als gelblichweisse, krystallinische Masse ab, welche abgesaugt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0,62 Grm. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich die Verbindung in weissen glänzenden Blättchen ab. In Alkalien ist sie unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°—131°.

Sehr leicht lässt sich die Acetylverbindung auch mittelst Thioessigsäure darstellen.

I. 0,1746 Grm. Subst. gaben 0,4846 Grm. CO_2 u. 0,0704 Grm. H_2O.
II. 0,1548 Grm. Subst. gaben 0,4289 Grm. CO_2 u. 0,0632 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	75,63	75,69 %	75,56 %
H	4,20	4,48 „	4,53 „.

Benzoylverbindung des Oxydiphenylenketons,



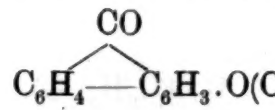
Das Benzoylderivat wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt. 0,65 Grm. Oxydiphenylenketon (1 Mol.) wurden mit 0,93 Grm. Kalihydrat (5 Mol.) in 15 Ccm. heissem Wasser gelöst, sodann die Lösung unter starkem Umschütteln auf circa 20° abgekühlt und auf diese Weise das Kaliumsalz in fein vertheiltem Zustand erhalten. Ohne Rücksicht hierauf wurden nun 1,4 Grm. frisch destillirtes Benzoylchlorid (3 Mol.) zugegeben und im verschlossenen Gefäss unter Kühlung durch fliessendes Wasser 10 Minuten lang stark geschüttelt. Schon nach wenigen Augenblicken verschwand die rothe Farbe des Kaliumsalzes, und die gelbe Benzoylverbindung schied sich aus. Anfangs war dieselbe halbfest und etwas schmierig, wurde aber bei längerem Durchschütteln mit Wasser härter. Nach 12stündigem Stehen war sie in eine feste, krystallinische Masse übergegangen. Um das anhaftende überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wurde das Rohprodukt in einen kleinen Porcellanmörser gespült, zunächst mit Wasser und dann mit wenig kaltem Alkohol tüchtig durchgeknetet. Zur Entfernung der

nebenbei gebildeten Benzoësäure wurde noch mit etwas 10proc. Kalilauge verrieben und diese dann wieder durch Nachwaschen mit Wasser verdrängt. Die Benzoylverbindung hinterblieb nun als gelbe, krystallinische Masse, die zur völligen Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die reine Verbindung stellt dann lange, gelbe Nadeln dar, die bei 128°—129° schmelzen. Auch aus Eisessig bekommt man leicht wohlausgebildete Krystalle. In Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich. In Alkalien ist sie unlöslich.

I. 0,1774 Grm. Subst. gaben 0,5212 Grm. CO_2 u. 0,0692 Grm. H_2O.
II. 0,1792 Grm. Subst. gaben 0,5262 Grm. CO_2 u. 0,0670 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_3$:	Gefunden: I	II
C	80	80,12 %	80,08 %
H	4	4,33 „	4,15 „.

Benzylverbindung des Oxydiphenylenketons,



C_6H_4—C_6H_3.O(C_6H_5.CH_2).

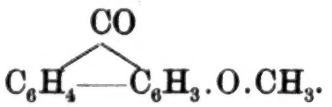
0,65 Grm. Oxydiphenylenketon wurden mit einer Lösung von 0,07 Grm. metallischem Natrium in 5 Ccm. absolutem Alkohol übergossen, wobei sich das in Alkohol unlösliche Natriumsalz bildete. Dann wurden 0,42 Grm. frisch destillirtes Benzylchlorid zugegeben und das Ganze im Rückflusskölbchen 6—8 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und der Filterrückstand mit wenig Alkohol ausgewaschen. Das alkoholische Filtrat von schwach gelber Farbe wird mit dem 4—5fachen Volumen Wasser versetzt und dann mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten (nicht im Wasserbad!) des abgehobenen Aethers hinterbleibt die neue Verbindung in langen, goldgelben Nadeln. Da die Benzylverbindung in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zu leicht löslich ist, wird sie aus Ligroïn, worin sie sich verhältnissmässig schwer löst, umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung hieraus in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Nimmt man zum Umkrystallisiren nur wenig Ligroïn, so scheidet sich die Verbin-

dung Anfangs in Oeltröpfchen ab, die aber bald zu langen, schwachgelben Nadeln erstarren. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 93°—94°.

0,1608 Grm. Subst. gaben 0,4939 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	83,91	83,76 %
H	4,89	5,22 „.

Methoxylverbindung des Oxydiphenylenketons,

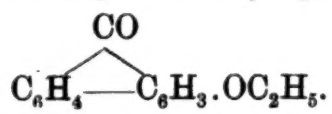


0,75 Gr. rothes Oxydiphenylenketonsilber wurden mit 7 Ccm. Methyljodid in ein Rohr eingeschmolzen und 2 Stunden lang im Schiessofen auf 90°—100° erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur war die Bildung von gelbem Jodsilber und die Ausscheidung krystallinischer Massen zu beobachten. Der Rohrinhalt wurde mit Aether herausgespült, vom Jodsilber abfiltrirt und die ätherische Lösung unter stetem Umrühren auf dem Wasserbad in einer Glasschale verdampft. Dabei bleibt die Methoxylverbindung als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Die Ausbeute betrug 0,41 Grm. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch man die Verbindung in schönen gelben Nädelchen erhält. Der Schmelzpunkt liegt bei 141,5°—142,5°. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine intensiv weinrothe Färbung ein.

0,1890 Grm. Subst. gaben 0,5556 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	80	80,16 %
H	4,75	4,98 „.

Aethoxylverbindung des Oxydiphenylenketons,



0,75 Gr. rothes Oxydiphenylenketonsilber wurden mit 7 Ccm. Aethyljodid 2 Stunden lang im Rohr auf 90°—100° erhitzt. Auch bei diesem Versuch war schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Bildung von Jodsilber eine Umsetzung zu be-

merken. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit war etwas röthlich gefärbt. Der Rohrinhalt wurde mit Aether herausgespült, vom Jodsilber abfiltrirt und letzteres gut mit Aether ausgewaschen. Beim Verdunsten des Aethers im Wasserbade hinterbleibt die Aethoxylverbindung als ein anfänglich öliger, beim Reiben mit dem Glasstab aber rasch krystallinisch erstarrender Körper. Die Ausbeute war quantitativ. Das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet schöne, hellgelbe Blättchen. Der Schmelzp. liegt bei 99°—100°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht sofort eine tief weinrothe Färbung.

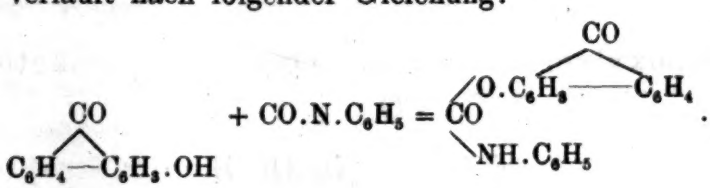
0,1466 Grm. Subst. gaben 0,4307 Grm. CO_2 und 0,0747 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	80,35	80,12 %
H	5,36	5,66 „.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Oxydiphenylenketon.

Phenylisocyanat wirkt nach den Untersuchungen von Hofmann[1]), Eckenroth[2]), Tessmer[3]), Snape[4]), Gumpert[5]) und Goldschmidt[6]) auf Hydroxylderivate unter Bildung von Phenylcarbaminsäureäthern. Es wurde daher auch durch Einwirkung auf Oxydiphenylenketon das entsprechende Urethan dargestellt. Die Herstellung des Phenylisocyanats geschah nach den Angaben von H. Goldschmidt[6]) durch Erhitzen von käuflichem Phenylurethan mit Phosphorpentoxyd, nach welchem Verfahren in bequemer Weise rasch kleine Mengen dargestellt werden können.

Die Reaction zwischen Oxydiphenylenketon und Phenylisocyanat verläuft nach folgender Gleichung:



[1]) Ann. Chem. 74, 3. [2]) Ber. 18, 518.
[3]) Ber. 18, 969. [4]) Ber. 18, 2428.
[5]) Dies. Journ. [2] 31, 119 und 32, 278.
[6]) Ber. 25, 2578 Anm.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

0,5 Gr. Oxydiphenylenketon wurden in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer'schen Kolben mit der molekularen Menge Phenylisocyanat übergossen und im vorgewärmten Sandbad rasch zum Sieden gebracht. Beim Einstellen in das Sandbad entstand eine klare, gelbe Lösung, welche beim Abkühlen zur gelblichweissen Masse erstarrte. Unverändertes Phenylisocyanat wurde durch Digestion mit wenig Benzol entfernt, das Benzol abfiltrirt und der Rückstand nach dem Trocknen mit Wasser gut ausgewaschen. Das Rohprodukt wurde nun auf dem Wasserbade wiederum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,6. Zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, schieden sich zunächst in geringer Menge gelbe, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 148°—149° aus. Nach der Verdünnung des Filtrats mit etwas Wasser krystallisirten lange, gelbe Nadeln heraus, die durch die Bestimmung des bei 115° liegenden Schmelzpunktes sich als unverändertes Oxydiphenylenketon zu erkennen gaben. Die Menge des wiedergewonnenen Oxydiphenylenketons betrug 0,4 Gr.

Da bei diesem Verfahren die Ausbeute an Urethan nur gering war, wurden bei einem weiteren Versuch die Componenten in ein Rohr eingeschmolzen und 16 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Entfernung des nicht in Reaction getretenen Phenylisocyanats geschah in diesem Falle mittelst absoluten Aethers, da in diesem die gesuchte Verbindung nur schwer löslich ist, während durch die leichte Löslichkeit in Benzol bei Verwendung desselben zum Auswaschen grosse Verluste eintreten. Das Rohprodukt wurde in 3 Fractionen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus der 1. Lösung schied sich die neue Verbindung in Form kleiner, schwachgelber Nadeln aus, die bei 148°—149° schmolzen. Aus der 2. und 3. Lösung hatten sich anfangs gelbe glänzende Blättchen abgeschieden, die bei 192°—193° schmolzen. Leider war die Ausbeute von der letzten Verbindung zur weiteren Untersuchung zu gering. Beim Verdünnen der alkoholischen Filtrate mit Wasser schied sich auch hier das unverändert gebliebene Oxydiphenylenketon in langen Nadeln aus. Die Ausbeute an Urethan war aber in dem letzten Versuch etwas besser.

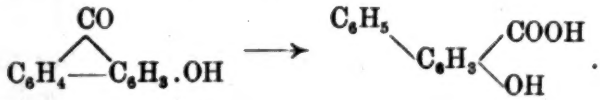
Eine Stickstoffbestimmung des bei 148°—149° schmelzenden Produkts hatte folgendes Resultat:

0,1590 Grm. Subst. gaben bei 12° und 752 Mm. Druck 6,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N	4,44	4,72 %.

Verschmelzung des Oxydiphenylenketons.

Das Oxydiphenylenketon ist bereits von Staedel[1]) durch schmelzendes Aetzkali aufgespalten und in die o-Phenylsalicylsäure übergeführt worden:



Die Verschmelzung wurde analog nach dem von Fittig und Ostermayer[2]), sowie Schmitz[3]) für das Diphenylenketon ausgearbeiteten Verfahren vorgenommen. Nachstehend soll die genaue Vorschrift gegeben werden, nach welcher die o-Phenylsalicylsäure in etwas grösserer Menge dargestellt wurde. Da ebenso wie beim Diphenylenketon auch beim Eintragen des Oxydiphenylenketons in das schmelzende Kali sich nicht unerhebliche Mengen des Ketons verflüchtigen, so wendet man zur Darstellung der Säure nicht das freie Keton selbst an, sondern seine Alkalisalze. Zu diesem Zwecke wurde das Oxydiphenylenketon mit überschüssiger 10 procentiger Kalihydratlösung übergossen und unter fortwährendem Umrühren im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es resultirte dann das Kaliumsalz als krümelige Masse, welche in dieser Form sehr geeignet zur Verschmelzung war.

Zur Verschmelzung wurden in einem Silbertiegel ein Teil Oxydiphenylenketon mit 3 Teilen Aetzkali (möglichst rein) bis eben zum Schmelzen erhitzt. Unter fortwährendem Umrühren mit einem silbernen Rührer wurde dann das Kaliumsalz in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Zunächst bildet sich hierbei eine tief carminrotgefärbte, feste Masse, die nach den Vermuthungen Staedel's[4]) wahrscheinlich aus einer Ver-

[1]) Ber. 28, 111. [2]) Ann. Chem. 166, 374.
[3]) Ann. Chem. 193, 120.
[4]) Ber. 28, 111 Anmerkung.

bindung von Oxydiphenylenketonkalium mit Kaliumoxyd besteht. Diese Färbung erinnert an die tief violett gefärbte Doppelverbindung, welche als erstes Produkt beim Eintragen von Anthrachinon in schmelzendes Kali entsteht. Zugabe einiger Tropfen Wasser während der Verschmelzung erhöht die Ausbeute an Säure etwas. Die Erhitzung wird nun vorsichtig verstärkt, bis der Eintritt der völligen Entfärbung das Ende der Aufspaltung anzeigt. Nach dem Erkalten resultirt bei richtig geleiteter Operation eine fast weisse Schmelze. Uebergiesst man nun diese Schmelze mit etwa 6—7 Cm. Wasser, erwärmt bis sie sich klar gelöst hat und lässt dann wieder erkalten, so scheidet sich das Kaliumsalz der Säure in weissen, glänzenden Nadeln ab, die beim vollständigen Erkalten einen so dichten Krystallbrei bilden, dass der Tiegel ohne Gefahr des Auslaufens umgedreht werden kann. Durch weiteren Zusatz von etwa 15—20 Cm. Wasser löst sich wieder Alles klar auf. Man neutralisirt nun nahezu mit verdünnter Salzsäure, filtrirt wenn nöthig, und übersättigt das klare Filtrat mit Salzsäure. Die o-Phenylsalicylsäure scheidet sich dann sofort als schneeweisse Masse ab. Da die Säure ziemlich leicht in Wasser löslich ist, muss das Filtrat wiederholt ausgeäthert werden. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle aus 1 Gr. Oxydiphenylenketon 0,8 Gr. direkt durch Ansäuern abgeschiedene Säure und 0,3 Gr. durch Ausäthern gewonnene. Zur Reinigung wird die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei das längere Kochen wegen der leichten Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen zu vermeiden ist.

Aus Wasser krystallisirt die o-Phenylsalicylsäure in langen, weissen Nadeln, die bei 195° schmelzen. Die heisse Lösung bleibt ziemlich lang trübe und klärt sich erst nach Abscheidung der Krystalle völlig. Sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch ihr sonstiges Verhalten ist die o-Phenylsalicylsäure der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich. Ebenso wie diese färbt sich ihre wässerige Lösung mit Eisenchlorid intensiv violett und mit Kupfersulfatlösung grün. Auch die leichte Löslichkeit in Chloroform ist ihnen gemeinsam. Eine sehr charakteristische Unterscheidung der beiden Säuren liegt in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, durch welche die o-Phenylsalicylsäure leicht eine innere Kondensation erleidet. Bringt man

sie nämlich mit kalter, concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst sie sich zu einer tief weinroten Flüssigkeit, aus welcher schon nach kurzer Zeit durch Zusatz von Wasser das zurückgebildete Oxydiphenylenketon als hellgelber Niederschlag abgeschieden werden kann. Salicylsäure dagegen löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Färbung und ohne Zersetzung auf und wird daher nach der Verdünnung mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Ferner unterscheiden sich die beiden Säuren durch ihr Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd. Schüttelt man Salicylsäure, in Natriumcarbonatlösung gelöst, mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt eine intensive Rothfärbung ein, während die analog bereitete Lösung der o-Phenylsalicylsäure mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, keine Färbung giebt, sondern nach einiger Zeit weisse Flocken abscheidet. Auch aus ihrem Verhalten gegen metallisches Natrium ergiebt sich ein weiterer Unterschied der beiden Säuren. Nach Kunz-Krause[1]) treten in einer Lösung von Salicylsäure in absolutem Alkohol beim Eintragen kleiner Stückchen metallischen Natriums folgende Erscheinungen auf. Die Natriumstücke stossen anfangs fortdauernd schwach rosafarbene Krusten ab, bald jedoch färbt sich die ganze Flüssigkeit rosa, später graugrün bis grün, und schliesslich entsteht ein weisslichgrauer, krystallinischer Niederschlag. Bei der o-Phenylsalicylsäure dagegen entsteht keine Farbenveränderung, sondern es erfolgt selbst in verdünnten alkoholischen Lösungen nach kurzer Zeit die Abscheidung des weissen, krystallinischen Natriumsalzes. Das Reactionsprodukt der Salicylsäure löst sich mit gelber Farbe in Wasser auf, das Natriumsalz der o-Phenylsalicylsäure dagegen giebt eine farblose Flüssigkeit. Die von Kunz-Krause l. c. weiterhin angegebenen charakteristischen Farbenerscheinungen mit Eisenchlorid sind bei beiden Säuren so ähnlich, dass sie nicht zur Unterscheidung benutzt werden können. Auf den durch das V. Meyer'sche Estergesetz bedingten Unterschied wurde schon in der Einleitung hingewiesen.

Das Silbersalz der o-Phenylsalicylsäure erhält man als schwach gelblich gefärbten amorphen Niederschlag bei Ver-

[1]) Arch. Pharm. (1898) **236**, 549.

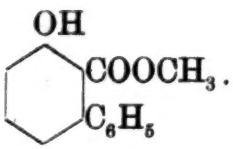
setzung der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat.

Analysirt wurde das Kaliumsalz, welches in langen weissen, seidenglänzenden Nadeln leicht zu erhalten ist. Zur Kaliumbestimmung wurde das bei 110° getrocknete Salz in Wasser gelöst und die Säure ausgefällt. Von der Säure wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat in gewogener Platinschale verdampft. Das resultirende Chlorkalium wurde nach mässigem Glühen gewogen.

0,2013 Grm. Subst. gaben 0,0598 Grm. KCl.

	Berechnet für $C_6H_3.OH.COOK.C_6H_5$:	Gefunden:
K	15,47	15,54 %.

Methyläther der o-Phenylsalicylsäure,



Nach dem V. Meyer'schen Estergesetz kann die o-Phenylsalicylsäure[1]) nicht durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Salzsäure esterificirt werden, und wurde daher der Methyläther aus dem Silbersalz der Säure durch einstündiges Erwärmen mit Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Von dem gebildeten Jodsilber wurde abfiltrirt, mit Aether gut ausgewaschen und die ätherische Lösung vorsichtig eingedunstet. Der Methyläther hinterbleibt dann als hellbrauner, öliger Körper. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich und scheidet sich daraus immer wieder ölig ab. Beim Abkühlen des Methyläthers durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrte er zu einer farblosen, spröden Masse, ging aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den öligen Zustand über.

Da die ölige Consistenz des Methyläthers gegenüber dem festen Aethyläther auffiel, wurde auf verschiedenen Wegen versucht, ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Produkt zu erhalten. Aber auch Darstellung des Methyläthers durch Einschmelzung der Componenten ins Rohr und Erhitzung auf

[1]) Ber. 28, 1257.

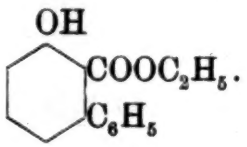
50°—60°, sowie Bildung ohne jede Erwärmung durch einfaches Stehenlassen ergaben stets nur flüssige Produkte.

Die Elementaranalyse, welche schliesslich mit dem öligen Körper vorgenommen wurde, hatte folgendes Resultat:

0,3137 Grm. Subst. gaben 0,8443 Grm. CO_2 und 0,1513 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3.OH.COOCH_3.C_6H_5$:	Gefunden:
C	73,68	73,40 %
H	5,26	5,35 „.

Aethyläther der o-Phenylsalicylsäure,



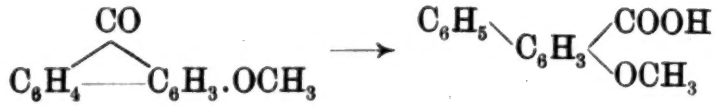
Der Aethyläther wurde in analoger Weise, wie der Methyläther aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnen. Er wurde sowohl durch einstündiges Erhitzen der Componenten am Rückflusskühler als auch durch Einschmelzen ins Rohr und Erhitzen auf 90°—100° dargestellt. In beiden Fällen wurde vom Jodsilber abfiltrirt, mit Aether gut ausgewaschen und die ätherische Lösung vorsichtig verdunstet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb der Aethyläther als anfangs öliger Körper, der nach einiger Zeit beim Reiben mit dem Glasstab zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Rohprodukt wurde in wenig Alkohol gelöst und filtrirt. Anfänglich wollte der Aethyläther auch nicht krystallisiren, nach einigem Stehen schied er sich aber in schönen weissen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 46°—47°. In Alkalien ist er löslich und wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

0,1350 Grm. Subst. gaben 0,3673 Grm. CO_2 und 0,0747 Grm H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3.OH.COOC_2H_5.C_6H_5$:	Gefunden:
C	74,38	74,20 %
H	5,78	6,14 „.

Verschmelzung des Methoxyldiphenylenketons.

Das Methoxyldiphenylenketon kann durch schmelzendes Kali aufgespalten und in die Methyläther-o-phenylsalicylsäure übergeführt werden:



Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

0,65 Gr. Methoxyldiphenylenketon wurden im Silbertiegel in der bei der o-Phenylsalicylsäure beschriebenen Art und Weise in 3 Grm. eben geschmolzenes Aetzkali eingetragen. Das Eintragen muss in kleinen Portionen und bei möglichst niederer Temperatur geschehen, da sich sonst eine nicht unbedeutende Menge des Methoxyldiphenylenketons verflüchtigt. Das Methoxyldiphenylenketon schmilzt sofort nach dem Eintragen und schwimmt auf dem Aetzkali als ölige Masse. Umrühren mit einem Silberstab bewirkt die Einleitung der Reaction, und nimmt die Schmelze bald eine rothbraune Farbe an. Auch hierbei wurden einige Tropfen Wasser vor dem Verschmelzen zugegeben. Sobald auf dem Aetzkali keine ölige Schicht mehr zu bemerken ist, kann die Erhitzung unter stetem Umrühren langsam gesteigert werden, bis die Schmelze eine hellbraune Farbe angenommen hat. Behandelt man nach völligem Erkalten die Schmelze zunächst mit wenig Wasser, so krystallisirt beim Wiederabkühlen auch hier das Kaliumsalz aus. Durch Zugabe von etwas mehr Wasser entsteht eine klare Flüssigkeit, welche mit Salzsäure beinahe neutralisirt durch Filtration vom unangegriffenen Methoxyldiphenylenketon befreit wird. Durch vollständiges Ansäuern der klaren Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure entsteht eine weisse Abscheidung, und nach einiger Zeit sammelt sich die neue Säure als Oel am Boden des Gefässes an. Die ölige Säure wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und zur Analyse in ihr Silbersalz übergeführt. Uebergiesst man zu diesem Zweck das ölige Produkt mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so tritt von selbst Erwärmung ein, und beim Wiedererkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in weissen Nädelchen ab. Auf Zusatz von etwas mehr Wasser tritt klare Lösung ein. Versetzt man die

Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz als weisses, amorphes Pulver aus. Dasselbe wird abgesaugt, gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analyse des Silbersalzes:

0,2297 Grm. Subst. gaben 0,0746 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_6H_3.OCH_3.COOAg.C_6H_5$:	Gefunden:
Ag	32,22	32,47 %.

Verschmelzung des Aethoxyldiphenylenketons.

Aethoxyldiphenylenketon liefert, durch schmelzendes Kali aufgespalten, die Aethyläther-o-phenylsalicylsäure.

Die Darstellung dieser Säure wurde in der gleichen Weise wie die der Methyläther-o-phenylsalicylsäure ausgeführt. Auch hierbei muss das Eintragen des Ketons in kleinen Portionen und bei möglichst niederer Temperatur geschehen, da sich sonst erhebliche Mengen davon verflüchtigen. Die Schmelze ist anfangs dunkelbraun, wird aber beim stärkeren Erhitzen hellbraun. Löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich die neue Säure als hellbrauner, öliger Körper ab. Durch Ueberführen in das Ammoniumsalz und Fällen mit Silbernitrat wurde auch hier das Silbersalz dargestellt und analysirt. Das Silbersalz stellt ein gelblichweisses Pulver dar.

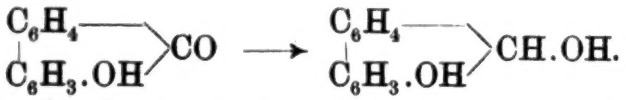
Die Analyse hatte folgendes Resultat:

0,2049 Grm. Subst. gaben 0,0637 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_6H_3.OC_2H_5.COOAg.C_6H_5$:	Gefunden:
Ag	30,94	31,08 %.

Reduction des Oxydiphenylenketons.

Durch Reduction des Oxydiphenylenketons gelangt man zum Oxyfluorenalkohol:



0,6 Grm. Oxydiphenylenketon wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 10 Ccm. Eisessig gelöst. In die wieder erkaltete, gelbe Lösung wurde nach und nach so viel Zinkstaub eingetragen, bis sie vollständig farblos geworden war. Sodann wurde zur Vollendung der Reduction 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde die Lösung vom Zink abfiltrirt und mit dem 4—5 fachen Volumen Wasser versetzt. Es schied sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltrirt und auf Thon getrocknet wurde. Dem auf dem Filter gesammelten Zinkschlamm konnte nach dem Trocknen durch Ausschütteln mit Aether auch noch etwas Oxyfluorenalkohol entzogen werden. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man den Oxyfluorenalkohol in schönen, weissen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 201°—201,5°.

In Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Alkohol und Aether ist der Oxyfluorenalkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser gefällt. Unlöslich ist er in Ligroin. Aus der Lösung in Benzol wird er durch Ligroin oder Petroleumäther als weisse, flockige Masse abgeschieden. In Alkalien ist er mit gelber Farbe löslich. Heiss gelöst krystallisirt er beim Erkalten in gelben Blättchen aus. Eine Analyse dieser Substanz liegt noch nicht vor.

Darmstadt, Chem. Institut der Techn. Hochschule.

Elektrolyse der $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure;

von

Julius Troeger und **Erich Ewers.**

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Resultate mitgetheilt, die wir bei der Elektrolyse einiger halogensubstituirter Fettsäuren erhalten haben. Zuweilen trat Zerfall der halogensubstituirten Fettsäuren ein, und gasförmige Produkte waren das einzige Ergebniss der Elektrolyse. In einzelnen Fällen, z. B. bei der Dichloressigsäure, sowie vor allem bei der α-Dichlorpropionsäure entstanden neben den gasförmigen Bestandtheilen auch flüssige Spaltungsprodukte, von denen wir vorläufig nur dasjenige der α-Dichlorpropionsäure in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewinnen konnten. Es zeigte sich, dass ganz analog dem von Elbs[2]) bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure erhaltenen Trichlormethyltrichloressigester, $CCl_3COOCCl_3$, die Elektrolyse der α-Dichlorpropionsäure den nachfolgenden Ester ergeben hatte:

$$CH_3CCl_2COOCCl_2 . CH_3.$$

Aus den bisher gemachten Beobachtungen ergiebt sich, dass man um so eher zu stabileren Spaltungsprodukten der halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, je grösser die Anzahl der eingetretenen Halogenatome ist. Das gilt wenigstens vorläufig von den halogensubstituirten Essigsäuren. Monochloressigsaures Natrium liefert bei der Elektrolyse seiner wässrigen Lösung nur Gase als Zersetzungsprodukte, dichloressigsaures Natrium neben Gasen eine geringe Menge eines flüssigen Spaltungsproduktes, während nach Elbs die Elektrolyse der Trichloressigsäure gute Ausbeute an festem $CCl_3COOCCl_3$ ergiebt. Bei den halogensubstituirten Propionsäuren scheinen die α-substituirten beständigere Spaltungsprodukte zu liefern, als die

---

[1]) J. Troeger u. E. Ewers, dies. Journ. **58**, 120.

[2]) Elbs, das. **47**, 104 u. **55**, 502.

β-substituirten Säuren; wenigstens ergab die Elektrolyse von β-jodpropionsaurem Natrium reichliche Jodabscheidung und schliesslich Jodoform, während die α-Dichlorpropionsäure zu dem Aether von der Formel führte:

$$CCl_3 . CCl_2 . COO . CCl_2CH_3,$$

einem anfangs ölig abgeschiedenen Produkte, das in der Kälte zu einem festen Körper erstarrte.

Wir haben nun im Anschluss an die bisher geprüften halogensubstituirten Säuren auch die Trichlorbuttersäure, in der zwei α-ständige und ein β-ständiges Chloratom enthalten sind, der Elektrolyse unterworfen. Wir benutzten zur Elektrolyse die $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure, $CH_3.CHCl.CCl_2.COOH$, die ohne weiteren Zusatz von Wasser mit einer Natriumcarbonatlösung neutralisirt wurde. Als wir bei der Wiederholung unserer Versuche eine so dargestellte neutrale Lösung von trichlorbuttersaurem Natrium etwa mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten, konnten wir nicht zu den gewünschten Spaltungsprodukten gelangen. Die Elektrolyse wurde in einem Becherglase ausgeführt; als Elektroden dienten spiralförmig aufgerollte Platinbleche. Die Zuleitungsdrähte zu den Elektroden waren in Glasröhren eingeschmolzen. Ueber die Elektroden waren Glasröhren gestülpt, die am oberen Ende mit einem Hahn verschlossen sind und durch Ansaugen mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit sich füllen lassen. Wir arbeiteten mit 16 Volt Spannung. Am Ampèrometer zeigte Anfangs die Nadel nach Einschaltung der zu elektrolysirenden Flüssigkeit nur schwachen Ausschlag 0,3—0,5 Amp. Bei längerer Dauer der Elektrolyse nahm der Ausschlag zu, indem gleichzeitig die Flüssigkeit sich stark erwärmte und hatte schliesslich ca. 2 Amp. erreicht, als die Flüssigkeit dem Sieden nahe war. Gleich vom Beginn der Elektrolyse tritt, auch wenn durch genügende Kühlung ein Erwärmen der Flüssigkeit vermieden wird, die Abscheidung eines milchigen Oeles auf, das theilweise auf der Oberfläche schwimmt und schliesslich, wenn eine hinreichende Menge des Oeles entstanden ist, zu Boden sinkt. Das Oel entsteht an der Anode und man kann seine Bildung deutlich beobachten, wenn man das über die Anode gestülpte Rohr mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit voll-

füllt. Es sammelt sich dann das Oel an und sinkt allmählich in schweren Tropfen zu Boden. Gleichzeitig entsteht aber neben Sauerstoff an der Anode noch eine reichliche Menge von Kohlensäure, während an der Kathode Wasserstoff entsteht. Als die Elektrolyse eine gewisse Zeit gegangen war, so dass man eine Vermehrung an Oel nicht mehr wahrnehmen konnte, wurde die Elektrolye unterbrochen und das milchig trübe Oel mittelst einer Capillarpipette gesammelt. Wir haben dann das Oel mechanisch von der Flüssigkeit getrennt und analysirt.

Analysen:

I. 0,2313 Grm. Substanz gaben 0,516 Grm. AgCl, entsprechend 0,12770 Grm. Cl = 55,21 % Cl.

II. 0,1537 Grm. Substanz gaben 0,3473 Grm. AgCl, entsprechend 0,08592 Grm. Cl = 55,9 % Cl.

Als der Rest des Oeles, mit dem obige Analysen ausgeführt sind, längere Zeit gestanden hatte, war es klar und durchsichtig geworden, während es allerdings wie das ursprüngliche milchige Oel dickflüssig geblieben war. Eine Chlorbestimmung dieses klaren Oeles ergab 55,56 % Cl. Ein Ester von der Formel $CH_3.CHCl.CCl_2.COOCCl_2.CHCl.CH_3$ kann hier nicht entstanden sein, denn ein solcher würde 63,2 % Cl verlangen. Ein Körper von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3.CHCl.CCl_2 \\ | \\ CH_3.CHCl.CCl_2 \end{matrix},$$

der unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff aus der Trichlorbuttersäure entstanden sein könnte, ist ebenfalls ausgeschlossen, denn ein solcher würde 72,7 % Cl erfordern.

Aus der Litteratur ist nun ersichtlich, dass die Lösung des Natriumsalzes der $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure[1]) beim Erwärmen in Kohlensäure, Halogennatrium und $\alpha\alpha$-Dichlorpropylen, $C_3H_4Cl_2$, zerfällt. Dichlorpropylen verlangt aber 63,96 % Cl, ausserdem war ja auch das obige milchige Produkt entstanden, ehe von einer Erwärmung der Flüssigkeit die Rede sein konnte.

---

[1]) Ber. 28, 2663.

Die einzige Möglichkeit, die übrig bleibt und die zu einem chlorhaltigen Produkte von obiger Zusammensetzung führen könnte und die auch einigermaassen eine Erklärung zuliesse, wäre die nachstehende.

Zunächst würde die Trichlorbuttersäure bei der Elektrolyse gemäss der nachstehenden Gleichung zerfallen:

$$\begin{array}{l} \overbrace{CH_3.CHCl.CCl_2.COONa}^{+} + \overbrace{HOH}^{-} \\ CH_3.CHCl.CCl_2.COONa + HOH \end{array} = \begin{array}{l} \overbrace{CH_3CHCl.CCl_2}^{+}\ CO_2 \quad \overbrace{NaOH\ \ H}^{-} \\ CH_3CHCl.CCl_2 + CO_2 + NaOH + H \end{array}.$$

Auf den Körper $(CH_3.CHCl.CCl_2)_2$ wirkt nun Wasser bezw. Aetznatron ein und ersetzt das β-ständige, leicht eliminirbare Chloratom durch OH.

$$\begin{array}{l} CH_3.CHCl.CCl_2 \\ CH_3.CHCl.CCl_2 \end{array} + \begin{array}{l} H.OH \\ H\,OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3CH(OH).CCl_2 \quad HCl \\ CH_3CH(OH)\,CCl_2 + HCl \end{array}.$$

Mit dieser zweiten Phase der Reaction steht auch die saure Reaction der Flüssigkeit im Einklang, die sich gegen Ende der Elektrolyse ergiebt, sowie das Auftreten von freiem Chlor in dem über der Anode befindlichen Rohre. Die saure Reaction sowohl als auch das Auftreten von freiem Chlor wurden nur gegen Ende der Elektrolyse beobachtet, nie so lange noch starke Oelabscheidung eintrat.

Die Formel $CH_3.CH(OH)CCl_2.CCl_2.CH(OH)CH_3$ fordert einen Chlorgehalt von 55,47 %, womit die obigen Analysenwerthe gute Uebereinstimmung zeigen. Es ist die vorstehende Formel natürlich nur als wahrscheinlich, nicht als absolut sicher anzunehmen, da wir infolge zu geringer Menge an Oel vorläufig von einem stricten Constitutionsbeweis absehen mussten.

Hatte, wie wir im Anfang schon erwähnt, eine zu grosse Verdünnung der Natriumsalzlösung kein fassbares Produkt geliefert, so beobachteten wir andererseits bei weiteren von uns angestellten Versuchen, dass durchaus nicht immer die Elektrolyse des trichlorbuttersauren Natriums in dem oben angedeuteten Sinne verläuft. Als wir bei einem neuen Versuch äusserlich dieselben Verhältnisse einhielten, wie wir sie bei dem obigen Versuche erwähnt, trat ebenso wie sonst eine Abscheidung eines milchigen Oeles ein und ein scharfer penetranter Geruch, den wir auch sonst immer bei unseren Versuchen beobachtet

hatten, trat auf. Als die Elektrolyse schliesslich nach einiger Zeit unterbrochen wurde, hatte sich nach längerem Stehen das Oel wasserklar am Boden des Gefässes abgeschieden und erwies sich viel dünnflüssiger als das Oel, das wir sonst immer beobachtet hatten. Wir trennten es mechanisch von der Natriumsalzlösung und elektrolysirten die letztere weiter, wobei das milchige, dickflüssige Oel wieder entstand, schliesslich die anfangs völlig neutrale Flüssigkeit stark sauer reagirte und dann an der Anode Chlor auftrat. Das milchige Oel haben wir in rohem Zustande, ohne genügende Reinigung analysirt und gelangten hierbei zu folgendem Resultate:

Analyse:

0,1400 Grm. Substanz gaben 0,2915 Grm. AgCl, entsprechend 0,072113 Grm. Cl = 51,51 % Cl.

Allerdings entspricht der Chlorgehalt nicht ganz demjenigen, den die Formel $(CH_3CHOH.CCl_2)_2$ verlangt. Berücksichtigt man aber, dass das Oel nicht ganz frei von Feuchtigkeit bezw. anderen Verunreinigungen war, so scheint es doch, als wenn das milchige Oel nur unter ganz gewissen Bedingungen sich bilde.

War von diesem milchigen Oele (55,5 % Cl) schon in seinem ganzen Aeusseren das klare, leichtflüssige Oel verschieden, so bewies dies auch die Analyse.

Analysen des durch die Elektrolyse von trichlorbuttersaurem Natrium gewonnenen dünnflüssigen, wasserklaren Oeles:

I. 0,1935 Grm. Substanz gaben 0,275 Grm. AgCl, entsprechend 0,068021 Grm. Cl = 35,2 % Cl.

II. 0,2326 Grm. Substanz gaben 0,339 Grm. AgCl, entsprechend 0,083863 Grm. Cl = 36,0 % Cl.

Da aus diesen Chlorbestimmungen schwer ein Schluss auf die Zusammensetzung des Oeles zu ziehen war, so haben wir aus diesem Oele auch den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt. Gefunden: 23,40 % C und 4,93 % H, sowie 23,31 % C und 4,60 % H.

Aus diesen gefundenen Zahlenwerthen haben wir bisher keinen Einblick in die Constitution des leichtflüssigen Oeles erlangt. Da verhältnissmässig in viel grösseren Mengen dieses leichtflüssige Oel gegenüber der Ausbeute an milchigem Oele

entstanden war, so haben wir einen Versuch gemacht, ob es sich vielleicht durch Destillation reinigen, bezw. wenn ein Gemisch vorliege, trennen lassen würde. Als wir dieses Oel fractionirt destillirten, ging zunächst bei ungefähr 100°—110° ein wasserheller Antheil über, den wir, da die Menge nicht sehr gross war, bis jetzt noch nicht haben analysiren können. Dieser Antheil ist chlorhaltig. Bei allen bisher ausgeführten Chlorbestimmungen wurde das Rohr unter starker Detonation zertrümmert, auch die Elementaranalysen ergaben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Anteiles. Nach diesem wasserhellen Vorlauf vom Siedep. 100°—110° steigt das Thermometer plötzlich, und unter Verdunkelung des Destillationsrückstandes geht ein dickliches klares Oel über, das nach dem Erkalten erstarrt. Der Siedepunkt dieses höher siedenden Antheiles liegt ungefähr zwischen 210°—220°. Wir haben auch diesen Antheil analysirt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: C = 28,84%, H = 3,76%, Cl = 43,79%. Auch in diesem Körper liegt ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil vor. Wir vermögen auch hier noch keinen Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu geben. Am nächsten kommt den oben angeführten Werthen die unitäre Formel $C_8H_{10}Cl_4O_5$, die C = 29,2%, H = 3,05% und Cl = 43,3% verlangt.

Ob bei der fractionirten Destillation eine Zersetzung eingetreten, war schwer zu entscheiden, es ist daher vorläufig noch unentschieden, ob in den beiden Destillationsantheilen, I) Siedep. 100°—110° und II) Siedep. 210°—220°, einzelne Bestandtheile vorliegen, die zu der Mischung des dünnflüssigen Oeles (Cl = 36,0%, C = 23,4% und H = 4,9%) Veranlassung gegeben haben, oder ob das letztere durch die Hitze in obige beiden Bestandtheile gespalten ist.

Wir betrachten diese unsere Mittheilungen nur als vorläufige und werden, sobald wir über neue Materialmengen verfügen, diese Versuche fortsetzen.

Ueber den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylalkohols;

von

P. Walden.

Unter diesem Titel ist in dem soeben erschienenen Heft dieses Journals (Bd. 59, S. 45—52) eine Arbeit des Herrn A. Brjuchonenko erschienen, die mich zu nachstehenden Bemerkungen zwingt.

I. Wie die Ueberschrift seiner Arbeit besagt, hat Herr Brjuchonenko sich zum Ziel gesetzt, den Einfluss der Elemente auf das optische Drehungsvermögen spec. des Amylalkohols zu erforschen.

II. Wie die Einleitung der Arbeit verkündet, ist „der starke Einfluss der sich mit dem optisch-activen Amylradicale verbindenden Elemente auf das Drehungsvermögen der resultirenden Verbindung zuerst von mir (Brjuchonenko) im Jahre 1895 beobachtet worden“ (d. h. im März 1896 in der russischen physiko-chem. Gesellschaft mitgetheilt worden.)

III. Herr Brjuchonenko berichtet, dass er diesen Einfluss bei den Schwefelverbindungen des „gewöhnlichen käuflichen Amylalkohols“ vermuthet hat (S. 45) und „unter dem Einfluss des von mir (Brj.) zufällig entdeckten starken Drehungsvermögens eines optisch-activen Radicals sich unter dem starken Einfluss der Elemente befinde, die das Molekül der optisch-activen Verbindung bilden“ (S. 48).

IV. Die Ergebnisse seiner „zufälligen Entdeckungen“ fasst Herr Brjuchonenko also zusammen: „Es scheint mir folglich, dass auf die Grösse des Drehungsvermögens nicht das „Asymmetrieproduct“ des Moleküls und nicht sowohl der chemische Character der Verbindung von Einfluss ist, als vielmehr die Natur der diese letzteren bildenden Atome und namentlich desjenigen unter ihnen, das unmittelbar mit dem optisch-activen Complexe verbunden ist“ (S. 51).

Die eben citirten eigenen Worte und Forschungsergebnisse des Herrn Brjuchonenko lassen keinem Zweifel Raum, dass es sich um ganz neue, zum ersten Mal und gerade von ihm

gemachte „Entdeckungen“ handelt; diese Annahme wird noch bestätigt durch die Abwesenheit von Citaten, die auf die unter I—IV gefassten Fragen und Resultate Bezug hätten, so dass man unwillkürlich den Eindruck gewinnt, dass dieses Problem vorher weder angebrochen, geschweige denn gelöst worden ist, um so mehr, als Herr Brjuchonenko keine Andeutungen hiervon macht.

Dem gegenüber möchte ich bemerken, dass

1. das von Herrn Brjuchonenko bearbeitete Problem ein längst ventilirtes ist,

2. es gar nicht der „zufälligen Entdeckung“ und der „Vermuthungen“ des Herrn Brjuchonenko bedurfte, indem schon in der Litteratur Angaben über die Activität der Sulfhydrate und Rhodanate des gewöhnlichen käuflichen Amylalkohols (Guye) und der Amylschwefelsäure (Carrara und Gennari) vorliegen,

3. Herr Brjuchonenko etwas verspätet mit seiner Entdeckung (II) vom Jahre 1895/96 und seinem Schlussergebniss (IV) vom Jahre 1898/99 gekommen ist, indem z. B. von mir bereits 1894[1]) eine ausführliche Studie über 26 Derivate des activen Amylalkohols publicirt wurde, in welcher ich zu folgender Schlussfolgerung kam: „All dies zusammengenommen, nöthigt zu der Ansicht, dass in der Frage nach den die Drehungsgrösse normirenden Factoren der Masse als solcher, bezw. dem Gewicht der Gruppen sicherlich nicht die einzige Rolle beizumessen ist; neben der Masse ist mindestens in gleicher Weise massgebend der specifische Character des Radicals (bezw. des Elementes), sowie die Art der Gruppirung und räumlichen Anordnung.“ Mir will hiernach scheinen, dass all das, was Herr Brjuchonenko 1898/99 vermuthet und beweisen will, bereits von mir 1894 in noch grösserer Ausdehnung erledigt worden ist; in weiterer Verfolgung dieser Fragen habe ich, bis zur Gegenwart herab, experimentelle Daten für jenes eben citirte Resümé erbracht[2]), indem die Rolle der mannigfaltigsten Factoren auf die Drehungsgrösse activer Stoffe

[1]) Zeitschr. phys. Chemie **15**, 638 (1894).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **17**, 245; **17**, 705; **20**, 569; Ber. 377 u. **26**, 210 (1893); **28**, 1287; **28**, 2766; **30**, 2795; sowie eine zusammenfassende Studie: Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **30**, 483—546, 632—675, 767—794 (1898).

studirt wurde, so z. B. die Natur der Elemente, Character der Gruppen, die gegenseitige Anordnung und Gruppirung dieser Gruppen (Isomerie, Polymerie, Stereoisomerie u. A.), die Art der Bindung (doppelte und dreifache Bindung):

Infolge all dieser — von mir, sowie von zahlreichen anderen Forschern (cf. den ausführlichen Nachweis in meinen citirten Arbeiten) — geklärten Fragen, war es möglich, dass

4. Landolt in seinem klassischen Werke[1]) zu folgendem Schlusswort kommt: „Es sind, wie schliesslich auch Guye findet, offenbar nicht die Massen der 4 Gruppen allein, sondern auch ihre gegenseitige Lage, die Wirkungen, welche sie auf einander ausüben, ihre Configuration und endlich die Natur der Elemente auf die Grösse und den Sinn der Drehung von Einfluss."

Es bedarf keines weiteren Nachweises, dass das Schlussresümé IV von Herrn Brjuchonenko (1899) auch vorweggenommen ist durch die autoritativen Worte Landolt's (1898), — all diese Problemen sind schon als erledigt in den Bestand des eisernen Kapitals der Wissenschaft aufgenommen worden, und die „Entdeckungen" des Herrn Brjuchonenko gehören in das Reich der — „Erfindungen."

Hiermit ist der wesentliche Teil meiner Aufgabe erfüllt; ich überlasse es den Fachgenossen, das Urtheil über das ganz eigenartige Verhalten des Herrn Brjuchonenko in Bezug auf Achtung und Beachtung des geistigen Eigenthums andrer Forscher zu fällen; erwähnen will ich nur, zwecks Illustrirung seiner „Eigenart", dass dem Herrn Brjuchonenko die Arbeiten früherer Forscher bekannt sind, indem er gerade meine Arbeit vom Jahre 1894, als auch das grosse Werk Landolt's (1898) in ganz beiläufigen Fragen citirt, — trotzdem verschweigt er die Existenz einer ganzen Litteratur und der abgeschlossenen Resultate über das von ihm erwählte Problem! Die Arbeit des Herrn Brjuchonenko ist auch keine vorläufige Mittheilung, in welcher man von ausführlicheren Litteraturangaben unter Umständen Abstand nimmt, sie ist seit dem Jahre 1896 von dem Verfasser zu wiederholten Malen bearbeitet und öffentlich vorgetragen worden (z. B. in

[1]) Optisches Drehungsvermögen, S. 273 (1898).

Moskau, sowie noch im August 1898 auf dem russischen Naturforschercongress in Kijew). Man könnte vermuthen, dass all die früheren Forscher zu voreilig geschlossen haben, indem das Thatsachenmaterial nur ein beschränktes war, — doch auch dieses ist nicht der Fall, indem Herrn Brjuchonenko's neues Material nur einige Verbindungen des Schwefels (ev. Selens) betrifft, im Gegentheil, auf Grund seines eignen Materials durfte Hr. Brjuchonenko gar nicht jene weitgezogenen Schlüsse fassen!

Oder sollte Herr Brjuchonenko neue Principien und neue active Typen bei seinen Untersuchungen verwerthet haben? Leider nein, denn sein Typus ist der von Guye und mir schon genügend variirte active Amylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2,R$, wobei R die verschiedensten Elemente und Radicale bedeutet.

Nach Allem kann ich in dem Todtschweigen der früheren Forschungsergebnisse durch Herrn Brjuchonenko nur eine Nichtbeachtung fremden geistigen Guts und eine offenkundige Verletzung des allgemein geübten wissenschaftlichen Brauches erblicken und unterlasse nicht, meinerseits gegen ein derartiges Verhalten energisch zu protestiren.

In einer Nachschrift zu seiner Arbeit (S. 52) übt Herr Brjuchonenko eine sehr strenge Sittenkritik an Herrn Tschugajew, der einen Eingriff in sein (Brjuchonenko's) Arbeitsgebiet gewagt haben soll, indem der letztere ebenfalls die Frage nach dem Einfluss der Natur des Elemente auf das Drehungsvermögen u. A. in Untersuchung genommen habe. Als curioses Pendant hierzu möchte ich meinerseits constatiren, dass a) obwohl Herrn Brjuchonenko meine vom Jahre 1893 beginnenden Untersuchungen, sowie meine bereits 1894 (s. o.) veröffentlichten Ergebnisse bekannt sein mussten, b) obwohl gerade das Problem von der Rolle der mannigfaltigen Factoren auf die Grösse der Drehung von mir fortlaufend bearbeitet wurde und wird, c) obwohl die Riga'sche Hochschule und die Moskauer Universität Anstalten desselben Reiches sind, der sittenstrenge Herr Brjuchonenko seinerseits es für überflüssig erachtet hat, mir — sagen wir — anzuzeigen, dass er gerade dasselbe Problem (also mein Arbeitsgebiet!) in Bearbeitung nehmen werde.

Riga, Polytechnikum, 1./13. Februar 1899.

Ueber die Eiweisskörper des Weizenklebers oder Glutens;

von

H. Ritthausen.

Eine Uebersicht über die bis etwa 1870 erhaltenen Resultate der Untersuchung des Weizenklebers gab ich in meiner Schrift: die Eiweisskörper der Getreidearten etc. S. 27—28 wie folgt:

„Dass der Kleber ein Gemenge von verschiedenen Proteïnstoffen sei, wurde zuerst von Taddey erkannt, als er fand, dass beim Kneten desselben in Weingeist sich nur ein Theil davon löste, ein andrer Theil unlöslich zurückblieb; er nannte den löslichen Theil Gliadin oder Pflanzenleim, den unlöslichen Zymom. Dieselbe Scheidungsmethode wandten alle späteren Forscher, die sich mit dem Gegenstande beschäftigten, an, jedoch mit der Abänderung, dass der Weingeist während der Einwirkung zum Sieden erhitzt wurde; Mulder, Berzelius, Jones, de Saussure, v. Liebig, Dumas und Cahours, Boussingault, v. Bibra stellten so Pflanzenleim und einen unlöslichen Körper dar, welchen v. Liebig Pflanzenfibrin, Berzelius coagulirtes Eiweiss nannte. Dumas und Cahours fanden eine dritte Substanz, die sich aus der Abkochung mit verdünntem Weingeist beim Erkalten abschied; sie betrachteten sie als Caseïn, und v. Bibra bestimmte für eine Anzahl ausgewaschener Kleber und verschiedener Mehlsorten den Gehalt an diesem Körper, indem er gleichzeitig Untersuchungen über seine Zusammensetzung ausführte. de Saussure endlich unterschied noch die Substanz Mucin, welche in der Mutterlauge vom Gliadin enthalten sein sollte.

Demnach sind 4 Körper als Bestandtheile des Klebers unterschieden worden:

Gliadin oder Pflanzenleim,

Pflanzenfibrin oder Zymom oder coagulirtes Eiweiss,

Caseïn und Mucin,

von welchen nur die beiden zuerst genannten öfters, aber fast immer im unreinen Zustande, die letzteren beiden nur sehr

ungenügend untersucht wurden, so dass die Existenz von Caseïn und Mucin im Kleber als Bestandtheile desselben sehr zweifelhaft erscheinen musste."

Meine Untersuchungen ergaben, dass allerdings vier Proteïnkörper in den Weizenklebern vorkommen und daraus dargestellt werden können; ich habe für dieselben die Namen: 1) Gliadin oder Pflanzenleim, 2) Glutenfibrin, 3) Mucedin — diese 3 in Weingeist löslich, — und 4) Gluten-Caseïn, das Pflanzenfibrin Liebig's, das coagulirte Eiweiss von Berzelius, in Vorschlag gebracht.

Osborne und Voorhees gelang es bei ihren sehr eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen[1]) nicht, die von mir als Bestandteile bezeichneten Körper: Glutenfibrin und Mucedin darzustellen, sie ziehen daher aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass sie nicht existiren, der Kleber nur aus einem in Weingeist löslichen Proteïnkörper, dem Gliadin, und einem in Weingeist unlöslichen, dem Gluten-Caseïn, für welchen sie den neuen Namen Glutenin in Vorschlag bringen, bestehe; der letztere Körper führt jetzt somit die fünf Namen: Gluten-Caseïn (Ritthausen), Glutenin (Osborne), Pflanzenfibrin v. Liebig), coagulirtes Albumin (Berzelius), Zymom (Taddey).

Das Resultat der Osborne'schen Untersuchung wird von Fleurent bestätigt[2]), der daher ebenfalls nur die 2 Bestandtheile: Gliadin und Glutenin (Osborne's Bezeichnung) anerkennt.

Diesem Forscher schliesst sich Kjeldahl an[3]), der die in 55 procent. Weingeist gelöste Substanz durch starke Abkühlung in einer Kältemischung fällte und zufolge ihres constanten Drehungsvermögens $\alpha_D = -92^0$ in weingeistiger Lösung für homogen, nicht für ein Gemisch mehrerer Proteïnstoffe hält.

Den Ergebnissen der Untersuchungen der genannten drei Autoren gegenüber könnte ich wohl veranlasst sein, zuzugeben, dass ich mich geirrt habe, die beiden Körper Mucedin und

---

[1]) American Chemical Journ. **15**, Nr. 6; auch in Griessmayer, Uebersetzung der Abhandlungen von Osborne unter dem Titel: Die Proteïde etc.

[2]) Compt. rend. (1896) **123**, Nr. 5, S. 327—330. Sur la composition immediate du gluten des céréales.

[3]) Agriculturchem. Centralbl. 1896, 25. Jahrg., S. 197—199.

Glutenfibrin demnach nicht bestehen, und nichts anderes als nicht genügend von Fetten gereinigtes Gliadin seien.

Eine im Jahre 1872 wiederholte Darstellung der Kleber-Proteïnstoffe aus 1964 Grm. frischem, wasserhaltigem Kleber nach den von mir früher angewandten Trennungsmethoden gab jedoch wieder mehrere Präparate von höherem C- und geringerem N-Gehalt als Gliadin. Als mittlere Zusammensetzung des Gliadins fanden

	Ritthausen.	Osborne.	Kjeldahl.	
C	52,76	52,72	52,0	53,6
H	7,10	6,86	—	—
N	18,01	17,66	17,25	17,2
S	0,85	1,14	—	—
O	21,37	21,62	—	—
			a. Weizen	a. Roggen,

Für Mucedin und Glutenfibrin hatte sich die Zusammensetzung ergeben:

	Mucedin	Glutenfibrin
C	54,11	54,31
H	6,90	7,18
N	16,63	16,89
S	0,88	1,01
O	21,48	20,61.

Die C- und N-Gehalte dieser beiden Substanzen sind sonach so verschieden von denen des Gliadins, dass an Identificirung nicht gedacht werden kann. Die Darstellung im Jahre 1872 lieferte nun ebenfalls 2 aus verschiedenen Portionen der weingeistigen Lösung erhaltene Präparate, deren Zusammensetzung der des Glutenfibrins sehr nahe kommt.

Präp.	1.	2.	3. (Gliadin)
C	53,76	53,74	52,82
H	7,37	7,32	7,27
N	—	16,95	18,24
O+S	—	21,99	21,67.

Ferner ein Präparat von der Zusammensetzung des Gliadins (s. 3 in vorstehender Tabelle). Alle übrigen in grösseren Mengen gewonnenen Präparate zeigten, soweit sie analysirt wurden, einen um 0,3 %—0,5 % höheren C-Gehalt und 0,5 % bis 0,6 % niedrigeren N-Gehalt im Vergleich mit Gliadin, dass

ich sie für Gemische von Gliadin mit Mucedin und Glutenfibrin halten muss. Die Darstellung und Trennung der einzelnen Bestandtheile von einander führte ich nicht zu Ende, sondern brach sie mangelnden Interesses halber ab, als ich die obengenannten Resultate erlangt hatte, die ja ziemlich deutlich dafür sprechen, dass der in Weingeist lösliche Antheil des Klebers aus mehreren im C- und N-Gehalte verschiedenen Proteïnkörpern besteht.

Bei diesen Versuchen war ich bemüht, die Gesammtmenge des in der angewandten Klebermenge und in den verschiedenen Alkohol- und Aetherlösungen enthaltenen Fettes so genau als möglich zu bestimmen und erhielt schliesslich von 1964 Grm. frischem = 654 wasserfreiem, trockenem Kleber 39 Grm. Fette (bei 110° getr.) oder 5,96% des trockenen Klebers, eine Menge, die genügend darthut, dass die Fette vollständig extrahirt und die erhaltenen Proteïnstoffe ganz frei von Fetten waren.

Die Menge der aus 1964 Grm. frischem = 654 Grm. trockenem Kleber erhaltenen Bestandtheile betrug:

		berechnet auf trockn. Kleber
Glutencaseïn (Stärke enthaltend) . .	235 Grm.	= 35,9 %
In Weingeist lösliche Proteïnkörper	255 „	= 39,0 „
Fette	39 „	= 5,96 „
Stärke, Kleie und Verlust	125 „	= 19,14 „.

Besondere Erwähnung verdient nun noch die neueste Publication über Weizenkleber, die Arbeit von K. Morishima: Ueber den Eiweissstoff des Weizenklebers.[1])

Morishima kommt bei seiner Untersuchung zu dem Schluss, dass im Kleber weder 4 noch 2 verschiedene Proteïnkörper vorkommen, derselbe vielmehr nur aus einem einzigen Eiweisskörper bestehe, für welchen er auch den Namen bereits zur Hand hat, den Namen Artolin.

Die mittelst kalihaltigen Wassers bereitete Kleberlösung wurde mit Salzsäure im Ueberschuss bis zu 1% freier Säure gefällt, der Salzsäure enthaltende Niederschlag in 70procent. bis 80procent. Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit absoluten Alkohol und Aether gefällt. Das salzsaure Artolin wird

[1]) Chem. Centralblatt 1898, **2**, S. 1102 aus Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**, S. 345—354.

mehrmals umgefällt. Die Präparate verschiedener Darstellungen gaben übereinstimmend die Zusammensetzung: C = 52,29 %, H = 7,02 %; N = 16,51 %, S = 0,74 %; Cl = 1,57 %, aus welcher die Formel: $C_{185}H_{288}N_{50}SO_{58}.2HCl$ berechnet wird.

Beim Lesen dieser Mittheilung im Chem. Centr.-Bl. fiel mir zunächst auf, dass Morishima die alkalische Kleberlösung mit überschüssiger Salzsäure bis zu 1 % Gehalt der Lösung an Säure fällte, während man doch sonst bei derartigen Fällungen von Proteïnstoffen Säureüberschuss vermeidet, weil viele dieser Körper, insbesondere auch Gliadin, Mucedin u. s. w. sich in sehr geringen Mengen und sehr verdünnter Säure vollständig lösen, also gar nicht gefällt werden, wenn grössere Mengen Salze nicht zugegen sind. Ueber diese Thatsache habe ich mich in meiner Schrift: Die Eiweisskörper S. 25 deutlich genug ausgesprochen, ebenso in späteren Mittheilungen über Untersuchungen von Eiweisskörpern, u. A.: Löslichkeit der Pflanzenproteïnkörper in salzsäurehaltigem Wasser.[1]) Jeder, der sich mit Studien über pflanzliche Eiweissstoffe jemals befasst hat, kennt dieses Verhalten zu sehr verdünnten Säuren, insbesondere zu Salzsäure. Demnach muss ich glauben, dass bei dem angewandten Fällungsverfahren Gliadin, Glutenfibrin u. s. w. in der Fällungsflüssigkeit verblieben sind und der untersuchte Körper Artolin nichts anderes ist, als das bekannte Glutencaseïn oder Glutenin oder Pflanzenfibrin mit Salzsäure verbunden.

In dem Referat des Chem. Centr.-Bl. findet sich keine Angabe über die Menge des aus einer gewogenen Menge Kleber erhaltenen Artolins, die, wenn die Annahmen Morishima's richtig wären, dem Gewicht der Trockensubstanz des Klebers nahezu gleich sein müssten; da nun Bestimmungen über das Quantitätsverhältniss nicht ausgeführt zu sein scheinen, bleiben allerhand Zweifel an der Richtigkeit der Angaben Morishima's bestehen und muss angenommen werden, dass Gliadin, und Mucedin in der salzsauren Mutterlauge verblieben sind.

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 360.

Löslichkeit von Eiweisskörpern in Glycerin;

von

H. Ritthausen.

In einer Mittheilung in dies. Journ. aus dem Jahre 1882: „über Zusammensetzung der Eiweisskörper aus Hanfsamen und das kryst. Eiweiss aus Hanf- und Ricinussamen“ erwähnte ich auch Beobachtungen über Löslichkeit dieser Körper in Glycerin wie folgt:

„Bezüglich des Verhaltens zu Reagentien scheint mir besonderer Erwähnung werth, dass sich die Proteïnkrystalle aus Hanf- und Ricinussamen in ziemlich concentrirtem Glycerin nach kurzer Zeit zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit vollständig lösen und durch Verdünnung mit Wasser keine Fällung, vielmehr nur eine milchig trübe Lösung entsteht; mit Glycerin durchtränkte Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop anfänglich durchsichtig und in scharfen Conturen, verschwinden aber bald in Folge der Auflösung in Glycerin; grössere Mengen damit übergossen und oft durchgeschüttelt lösen sich innerhalb weniger Stunden ohne Rückstand auf.“

Die für die damalige Zeit wohl neue Beobachtung — es gelang mir nicht, eine hierauf bezügliche Notiz oder Angabe aufzufinden — beansprucht insofern grösseres Interesse, als von Wittich, wie bekannt, gefunden hatte, dass sich die Enzyme des Magens und der Bauchspeicheldrüse in Glycerin in reichlicher Menge lösen und durch Extraction dieser Organe mit Glycerin kräftig verdauende Lösungen dargestellt werden können, diese, sowie die in Pflanzen vorkommenden Enzyme aber den Eiweisskörpern nahestehende Substanzen sind, wie die fortgesetzten Untersuchungen über die Natur der Enzyme darthun. Nachweis der Löslichkeit von Proteïnkörpern in Glycerin darf als weitere Stütze für diese Annahme gelten.

Osborne bestätigte die von mir zuerst nachgewiesene Löslichkeit des krystallisirenden Hanf-, Ricinus- und Mandelglobulins und einiger anderer Pflanzenglobuline, wogegen er

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 136.

die Globuline aus Mais, Weizen, Roggen, Hafer u. a. m. nicht löslich fand und ausserdem nachwies, dass Hanf- und Ricinusglobulin je nach der Darstellung sich ungleich verhielten, löslich waren, wenn sie aus Salzlösung durch Wasser gefällt oder aus warmer Salzlösung krystallisirt abgeschieden, unlöslich, wenn sie durch Dialyse der Salzlösung gewonnen worden waren.

Weiteren Untersuchungen muss die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben, auf welche Arten von Proteïnstoffen sich die lösende Wirkung des Glycerins erstreckt, bei welchen Aggregatzuständen der Proteïne die Auflösung erfolgt oder nicht.

Ueber die Zusammensetzung des Vicins;

von

H. Ritthausen.

Im Anschluss an die früheren Mittheilungen über Zusammensetzung und Eigenschaften des Vicins der Wickensamen und Saubohnen[1]) scheint es mir geboten, noch einige nachträgliche Bemerkungen über die Eigenschaften bezw. der Zusammensetzung folgen zu lassen.

Die aus den ersten zwei Analysen abgeleitete Formel $C_8H_{16}N_3O_6$ entsprach nicht genügend den bei 4 später ausgeführten Analysen erhaltenen Resultaten, so dass ich veranlasst war, die aus der letztgefundenen Zusammensetzung berechnete Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ aufzustellen, so wenig wahrscheinlich sie mir auch zu sein schien. Alle Bemühungen, aus Verbindungen des Vicins mit Säuren oder aus der Zersetzung mittelst Säuren Anhaltspunkte für Aufstellung einer Formel zu gewinnen, scheiterten, da die dargestellten Verbindungen sich als sehr unbeständig, im Gehalt an Säuren sehr wechselnd erwiesen und die Spaltung durch Säuren zu complicirt gefunden wurde, um zur Begründung einer Formel besonders geeignet zu sein.

Um nun zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln aber sowohl den Resultaten sämmtlicher Analysen des Vicins,

---

[1]) Ber. **9**, 301—304 (1876). — Dies. Journ. [2] **24**, 202—220 (1881).

als auch dem Modus der Zersetzung mit Säuren am meisten entspricht, lege ich der Berechnung das Mittel sämmtlicher Analysen zu Grunde:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel
C	39,03	38,31	38,97	38,58	38,24	38,57	38,26	38,32	38,53
H	6,34	7,09	5,97	6,02	5,77	5,71	5,85	5,70	6,05
N	16,89	17,02	17,04	17,14	17,50	17,45	17,42	17,51	17,24
O	37,74	37,58	38,02	38,26	38,49	38,27	38,47	38,47	38,18

Zu den N-Bestimmungen war ausschliesslich Natronkalkverbrennung, in 1—4 Wägung des Platins aus dem Platinsalmiak, in 5—8 Titrirung der vorgelegten Schwefelsäure angewandt worden.

Aus diesem Mittel ergiebt sich ungezwungen die empirische Formel $C_8H_{15}N_3O_6$.

	Berechnet:	Gefunden: nach 1—8	1—4	5—8
$C_8H_{15}N_3O_6$. C	38,5	38,5	38,7	38,3
H	6,0	6,0	6,3	5,8
N	17,0	17,2	17,0	17,5
O	38,5	38,3	38,0	38,4.

welche der zuerst angenommenen nahe steht ($C_8H_{16}N_3O_6$).

Bei dem Studien über die Spaltungsprodukte durch Erhitzen mit Schwefelsäure liess sich mit sehr grosser Sicherheit feststellen, dass Zucker in reichlicher Menge entsteht[1]), Vicin demnach als Glucosid zu betrachten ist; dem zu Folge darf angenommen werden, dass das Molekül grösser als das aus dieser Formel berechnete ist; eine Molekulargewichtsbestimmung konnte aber nicht ausgeführt werden.

Die zweite Formel, $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$, dem Mittel der Analysen 5—8 angepasst, aufzugeben, halte ich daher für angezeigt, weil sie an sich sehr wenig wahrscheinlich ist und mit dem Mittel sämmtlicher Analysen, insbesondere dem Mittel von 1—4 weniger gut übereinstimmt.

[1]) Ber. 29, 2, 2108 (1897).

Ueber Divicin;

von

H. Ritthausen.

Divicin nannte ich ein sehr N-reiches Spaltungsprodukt des Vicins, das als Schwefelsäureverbindung beim Erhitzen des Vicins mit 20—30 procent. Schwefelsäure abgeschieden wird und daraus durch Behandlung mit Kalilauge, am besten Titrirlauge, frei von Säure und durch Umkrystallisiren in kochendem Wasser in gelblichen, meist sehr kleinen länglichen Blättchen dargestellt werden kann.

Zahlreiche Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen erwiesen beträchtliches Schwanken in der Zusammensetzung, im Gehalt an C von 33,6 % bis 34,5 % und im Gehalt an N von 36,9 % bis 38,9 % (für lufttrockne Substanz mit etwa 1,3 % Trockenverlust). Die am meisten übereinstimmenden Analysen mit Differenzen im C-Gehalt von 33,69 % bis 34,49 %, im N-Gehalt von 38,04 % bis 38,67 % dienten zur Berechnung ihrer mittleren Zusammensetzung, aus welcher sich dann die ungeheuerliche Formel $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$ berechnete. Aus nicht wenigen Bestimmungen schloss ich, dass die Substanz eine gleiche Anzahl von C- und N-Atomen enthalten und eine der Formel $C_4H_7N_4O_2$ entsprechende Zusammensetzung haben müsse; im Hinblick jedoch auf die erheblichen Differenzen in der Mehrzahl der Analysen und der mehr oder minder grossen Abweichungen gegen die Berechnung nach dieser Formel hielt ich für räthlich, vorläufig die dem Mittel von 5 Analysen angepasste Formel aufzustellen, die ja deutlich genug auf ein Verhältnis der C- und N-Atome = 1 : 1 hinweist, statt 31 : 30.

Die älteren Präparate des Divicins, meist dunkelgelb gefärbt, wurden zum Theil umkrystallisirt und aus Vicin eine etwas grössere Menge des Körpers neu dargestellt, die erhaltenen Substanzen grössten Theils analysirt. Die Analysen führte Herr Dr. Neumann, Assistent des Laboratoriums, aus. Die dabei gewonnenen Resultate lassen kaum bezweifeln, dass die von mir vorausgesetzte, resp. für höchst wahrscheinlich

gehaltene Zusammensetzung des Divicins $C_4H_7N_4O_2$ die allein zutreffende ist. Untersucht wurden:

1. Aelteres Präparat, umkrystallisirt,
2. 3 und 4 neu dargestellte Präparate.

Dieselben gaben

	1.	2.	3.	4.	Mittel (a)
C	32,91	33,32	33,88	32,83	33,24
H	5,30	4,88	4,59	4,89	4,84
N	38,82	38,77	38,95	38,92	38,86
O	22,97	23,03	22,58	23,36	23,06

Zum Vergleich seien die Resultate einer grösseren Zahl von mir früher ausgeführten Analysen zusammengestellt:

								Mittel (b)
C	33,56	34,04	33,41	33,69	34,49	33,89	33,80	33,84
H	4,47	4,84	4,62	4,59	4,74	4,34	4,50	4,58
N	37,93	38,23	—	—	38,88	38,88	38,34 [1])	38,45
O	—	—	—	—	—	—	—	23,13.

5 N-Bestimmungen gaben nur 36,8% bis 37,6% N.

Die Berechnung aus

$$\text{Divicin} = C_4H_7N_4O_2$$

ergiebt als procent. Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden: a	b
C	33,57	33,24	33,84
H	4,89	4,84	4,58
N	39,12	38,86	38,45
O	22,38	23,06	23,13.

Divicin ist nicht sehr beständig; bei der Aufbewahrung, selbst in gut schliessenden Stöpselfläschchen wird es mit der Zeit fortdauernd dunkler, zuletzt dunkelgelb bis gelbbraun; beim Umkrystallisiren in kochendem Wasser wird es stets zum Theil zersetzt, krystallisirt nicht völlig unverändert zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ der angewandten Menge aus, die Substanz der Mutterlauge lässt sich weder durch Abdampfen, noch durch Fällung mit starkem Alkohol und Schwefelsäure unzersetzt wieder gewinnen. In 10procent. Kalilauge gelöst und mittelst Neutralisiren durch

[1]) Die Zahlen für N sind sämmtlich um 0,2 % erhöht, da das N-Volumen über Kalilauge abgelesen, aber als über Wasser abgelesen berechnet worden ist; die Correction ergiebt ein Plus an N = 0,20 %.

Essigsäure oder Schwefelsäure gefällt, hält es hartnäckig etwas Säure zurück. Die Löslichkeit in kochendem Wasser fand ich annähernd 1 : 100, in kaltem Wasser etwa 1 : 300—350. Kalilauge, 10procent., löst in der Kälte verhältnissmässig leicht, schnell und unverändert.

Auch das Darstellungsverfahren aus Vicin hat Einfluss auf die Zusammensetzung, die grössere oder geringere Färbung; die besten Resultate erzielte ich beim Erhitzen mit 20—25-procent. Schwefelsäure bis zum beginnenden Kochen, wonach dann die Ausscheidung beginnt und bei gutem Umrühren sich bald vollendet. Concentrirtere Säure erzeugt stets dunkler gefärbte Ausscheidungen und theilweise tiefer gehende Spaltung der ursprünglichen Substanz.

Eine wässrige Lösung von Divicin wirkt sehr stark reducirend:

Ag-lösung — wird sofort zu Ag reducirt.
$HgCl_2$ „ — giebt augenblicklich HgCl.
Phosphor-Molybdänsäure — wird sofort tiefblau.
„ -Wolframsäure — sofort schmutzig graublauer Niederschlag bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure.
Pikrinsäure — reichlicher Niederschlag, gelblich flockig.
Kalium-Wismuthjodid — nach längerer Zeit Niederschlag in der Kälte,
erwärmt — sofortige rothbraune Fällung.
Kalium-Quecksilberjodid — nach längerer Zeit schmutzig-grauer Niederschlag.
Platinchlorid — wird entfärbt, ohne Niederschlag zu erzeugen.

Die Reaction mit sehr geringer Menge Eisenchlorid und Ammoniak, tiefblaue Färbung, habe ich schon früher als charakteristisch angegeben.

Beim Kochen mit Kalilauge oder Natriumcarbonat wird die Lösung fortdauernd dunkler, endlich rothbraun.

Durch Salpetersäure wird die Lösung getrübt und scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag ab.

Die Zusammensetzung $C_4H_7N_4O_2$ legte die Vermuthung nahe, dass Divicin in Beziehung zum Allantoin = $C_4H_6N_4O_3$ stehen, und durch Oxydation in diesen Körper übergeführt werden könnte.

Eine kleine Menge zerriebenes Divicin wurde im Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersäure, 1,40 spec. Gew., übergossen und damit durchgerührt, dann einige Zeit stehen gelassen; der Rückstand in Wasser heiss gelöst, die Lösung an der Luft verdunstet, gab gut krystallisirte Substanz, die nochmals umkrystallisirt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Krystalle lieferte, die grosse Aehnlichkeit zeigten mit den in Funk's Atlas der physiol. Chemie abgebildten Allantoinkrystallen und deren wässrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag gab. Darnach dürfte die Entstehung von Allantoin aus Divicin durch Oxydation für wahrscheinlich gelten. Spätere Versuche misslangen, da ich die Oxydation mit Salpetersäure noch nicht genügend beherrschte; als ich den Ueberschuss an Säure im Wasserbade verdunsten wollte, wurde die ganze Masse purpurroth[1]), beim Uebergiessen mit Wasser wieder farblos, der Rückstand aber verhält sich ganz anders als der des ersten Versuchs. Ein in letzter Zeit noch ausgeführte Oxydation mit Salpetersäure unter Vermeidung der geringsten Wärmeentwicklung verläuft im Sinne des ersten Versuchs. Versuche zur Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung gaben ebenfalls das erwartete Resultat nicht, sondern eine kuglig geformte, in Wasser fast unlösliche Substanz.

Die Versuche habe ich nicht fortgesetzt.

Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Reinheit der dargestellten Divicinpräparate zu besitzen, unterzog sich Herr Prof. Dr. Mügge auf meine Bitte der Mühe, sie auf Uebereinstimmung in der Krystallform zu prüfen und und theilte hierüber Folgendes mit:

Divicin.

Alle Präparate, mit Ausnahme von 333 a zeigen Folgendes:

Kryställchen spindel- bis spiessförmig, zuweilen etwas abgeplattet, wegen Kleinheit (ca. 0,2 Mm.) und namentlich Run-

[1]) Diese Färbung giebt auch Vicin, wenn es mit Salpetersäure befeuchtet, vorsichtig erwärmt, die Säure verdunstet wird; der weisse Rückstand zeigt einen breiten purpurrothen Rand (a. a. O. S. 208).

dung der Flächen nicht messbar. Annähernd senkrecht zur Längsrichtung anscheinend Spaltbarkeit; ihr parallel die optische Elasticitätsaxe c, dagegen a zur Längsrichtung unter ca. 7° geneigt. (Fig. 1.) Die etwas gelblich oder violett gefärbten Krystalle sind schwach pleochroitisch, ‖c merklich stärkere Absorption (bis bräunlichgelb) als ‖a (farblos bis ganz lichtgelblich. Doppelbrechung sehr stark, in convergentem Licht keine Interferenzfigur.

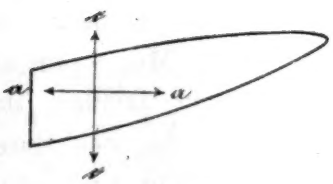


Fig. 1.

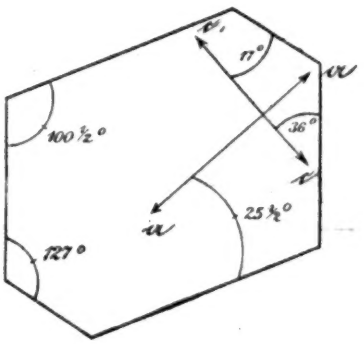


Fig. 2.

Das Präparat 333a, aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällt, erwies sich anscheinend wesentlich verschieden von den übrigen. Dies sowohl, wie auch das abweichende Verhalten in den oben angeführten Reactionen lassen die Annahme zu, dass es aus einer Essigsäureverbindung des Divicins besteht. Herr Prof. Mügge bemerkt:

Präparat 333a von den übrigen anscheinend wesentlich verschieden. Dünne Blättchen, Umriss und Auslöschungsrichtungen wie Fig. 2.

Die Randbegrenzung scharf, entsprechend sehr schmalen reflectirenden, aber nur schwierig, wenn überhaupt nach messbaren Krystallflächen (grösster Durchmesser der Blättchen nur ca. 0,1 Mm.) parallel der Auslöschungsrichtung c vielleicht ein wenig stärkere Absorption als ‖a. Doppelbrechung sehr stark im convergenten Na-Licht eine Interferenzfigur, unsymmetrisch zur normalen der Platte sichtbar. (Identität mit den übrigen Präparaten nicht absolut ausgeschlossen.)

Der vorstehenden Mittheilung füge ich noch die Bemerkung hinzu, dass ich die Untersuchungen über Vicin, Divicin und Convicin nicht weiter fortzusetzen gedenke.

Zusammensetzung des Convicins aus Wicken- und Saubohnensamen;

von

H. Ritthausen und Dr. Preuss.

Convicin erhielt Ritthausen zuerst bei Darstellung des Vicins aus Wicken in geringer Menge, später aus einem alkoholischen Extract der Saubohnen (Vicia Faba), aus welchem es sich in glänzenden Blättchen abgeschieden hatte, in grösserer Menge.[1])

Ueber die Untersuchung des Wicken-Convicins ist bereits in dies. Journ. [2] 24, S. 218—220 (1881) berichtet und aus den Resultaten der Analyse die empirische Formel: $C_{10}H_{14}N_8O_7.H_2O$ berechnet worden.

Die Untersuchung des Saubohnen-Convicins erfolgte erst 1894, nachdem erwiesen war, dass es ebenso wie das Wickenpräparat bei Zersetzung mit Säuren Alloxantin abspaltet. Die Analyse führte Herr Dr. Preuss aus und wurde gefunden:

	H_2O	C	H	NO
1.	5,94	37,00	4,67	13,00 volumetr.
				12,80; 13,05 n. Kjeldahl
2.	6,38	36,75 36,48	4,85 4,59	— 12,84
3.	getrocknet	39,02 38,82	4,93 5,11	— 13,69.

Im Mittel also:

	Gefunden:	Ber. nach d. Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8$, H_2O:	Gef.:	Wasserfrei Berechnet n. d. Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8$:
H_2O	6,16	5,57	—	—
C	36,71	37,15	39,12	39,34
H	4,70	4,65	5,01	4,92
N	12,94	13,00	13,74	13,77
O	39,49	39,63	42,13	41,97.

Mit dieser Zusammensetzung stimmen die Berechnungen nach den Formeln $C_{10}H_{15}N_3O_8$, H_2O und $C_{10}H_{15}N_3O_8$ recht gut überein.

Die Abweichung gegen die Zusammensetzung des Wickenconvicins $C_{10}H_{14}N_3O_7$, H_2O erschien bedeutend genug, um

[1]) Ber. 29, 894—896.

abermalige Untersuchung desselben für wünschenswert zu halten. Die Analysen übernahm Herr Dr. Preuss.

Bald nach der 1. Untersuchung waren die Präparate noch einmal in Wasser umkrystallirt, darnach in Präparatengläsern aufbewahrt worden. Gefunden wurde:

Präparat	1.		2.	3.	Mittel:	wasserfrei
H_2O	5,92		5,96	5,91	5,91	—
C	36,68	36,69	36,63	36,71	36,68	38,98
H	4,70	4,73	4,93	4,78	4,76	5,06
N (volumetr.)	13,01		12,95	12,96	12,97	13,67
O	—		—	—	39,68	42,29.

Beide Convicine sind demach völlig identisch und stimmen in der Zusammensetzung gut überein.

Anscheinend haben die Wickenpräparate beim Umkrystallisiren und Aufbewahren 1 Mol. H_2O chemisch gebunden, das beim Trocknen bei 100° nicht verdunstet, und ist aus $C_{10}H_{14}N_3O_7$, $H_2O + H_2O$ entstanden $C_{10}H_{16}N_3O_8$, H_2O. Die Berechnung für $C_{10}H_{14}N_3O_7$, $H_2O + H_2O$ ergiebt

C=37,03; H=5,55; N 12,96; O=44,46.

Die Verbrennung nicht getrockneter Substanz ergab

36,71; 5,43; 12,96; 44,90.

Aus beiden Convicinen krystallirten nach Behandlung mit 25—30 procent. Schwefelsäure oder Salzsäure von 1,125 spec. Gew. gleiche Mengen Alloxantin.

Zwischen Vicin und Convicin besteht eine gewisse Aehnlichkeit in der durch die Formeln bezeichneten Zusammensetzung

Vivin $C_8H_{15}N_3O_6$,
Convicin $C_{10}H_{15}N_3O_8$, H_2O.

Aus Vicin entsteht

Divicin $C_4H_7N_4O_2$;

durch Oxydation mit Salpetersäure übergehend in

Allantoin $C_4H_6N_4O_3$.

Aus Convicin entsteht

Alloxantin $C_8H_6N_4O_8$, $2H_2O$.

Da Vicin als Glucosid erkannt, Convicin wahrscheinlich ein eben solcher Körper ist, so kann ihre Verwandtschaft unter einander in der Constitution kaum bezweifelt werden.

Zur Kenntniss colloïdaler Metalle

(coll. Bi und Cu);

von

A. Lottermoser.

Die folgende Mittheilung ist veranlasst durch eine Veröffentlichung von Vanino und Treubert[1]) über das Wismuthoxydul, in welcher die Verfasser darauf hinweisen, dass die von R. Schneider im Jahre 1853[2]) durch Reduction von 1 Mol. weinsaurem Wismuthoxyd-Kali mit 1 Mol. $SnCl_2$, welches mit Weinsäure und Aetzkalilösung bis zur neutralen Reaction versetzt worden ist, erhaltene braune Lösung nicht, wie Schneider annimmt, eine Lösung von „zinnsaurem Wismuthoxydul", sondern Wismuth in colloïdalem Zustande enthalte. Ich habe nun vor ungefähr $^3/_4$ Jahr, ohne die Arbeit von R. Schneider zu kennen, Versuche zur Darstellung von coll. Wismuth angestellt, welche sich eng anschliessen an meine Untersuchungen über coll. Quecksilber.[3])

Das Quecksilber wird in schwach saurer Lösung durch Reduction mit einem Zinnoxydulsalze in colloïdalem Zustande, allerdings verunreinigt durch Zinn, erhalten. In saurer Lösung tritt durch Zinnoxydulsalze keine Reduction von Wismuth ein, auch bei einem starken Ueberschusse des Reductionsmittels und längerem Erhitzen zum Sieden. Wendet man einen Ueberschuss einer alkalischen Lösung des Zinnoxyduls an, so tritt Reduction zu unlöslichem metallischem Wismuth ein, wie Vanino und Treubert[4]) bewiesen haben. Ich habe nun versucht, in einer möglichst schwach alkalischen, d. h. ammoniakalischen Lösung die Reduction vorzunehmen und bin dabei folgendermaassen verfahren. Zunächst wurde salpetersaures Wismuth unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Wasser gelöst. Beim Zufügen einer Lösung von citronensaurem Ammon entsteht zuerst ein Niederschlag in dieser Lösung, der sich aber

---

[1]) Ber. 32, 1072. [2]) Pogg. Ann. 88, 45.
[3]) Dies. Journ. [2] 57, 484.
[4]) Ber. 31, 1113.

im Ueberschusse von Ammoncitrat wieder löst. Diese Lösung kann durch Ammoniak alkalisch gemacht werden. Auf demselben Wege kann auch eine Lösung von Zinnchlorür in Ammoncitrat dargestellt werden mit dem Unterschiede, dass zu dieser Ammoniak nur bis zur neutralen Reaction zugesetzt werden darf, da sonst ein Niederschlag entsteht, welcher sich auch in überschüssigem Ammoncitrat nicht löst. Diese neutrale Zinnoxydulsalzlösung wird dann, und zwar am besten 3 Mol. des Zinnoxydulsalzes auf 2 Mol. des Wismuthsalzes, in die ammoniakalische Lösung des Wismuths eingegossen, wobei die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, wenn nicht gar zu viel freies Ammoniak vorhanden ist. Schon bei längerem Stehen in der Kälte tritt Braunfärbung der Flüssigkeit und schliesslich Ausscheidung eines feinen schwarzen Niederschlags ein. Schneller geht die Reduction vor sich beim Erhitzen der Flüssigkeit, am besten mit Dampf oder auf dem Wasserbade. Zu lange dauerndes Erhitzen und ein grosser Ueberschuss des Zinnoxydulsalzes ist zu vermeiden, da sonst das colloïdal ausgeschiedene Wismuth leicht in unlösliches Metall übergeht, ein Vorgang, den man daran erkennt, dass sich der ursprünglich feine schwarzbraune Niederschlag zusammenballt zu grösseren Klumpen und eine mehr grauschwarze Farbe annimmt. Der Niederschlag des colloïdalen Wismuths wird von Wasser mit tief dunkelbrauner Farbe aufgenommen. Aus dieser Lösung wird er durch alle Salze und Säuren wieder ausgefällt. Dieselben wirken aber je nach ihrer Natur verschieden, indem die Alkali- und Ammonsalze den Körper in festem, aber löslichem Zustande, die meisten übrigen aber in unlöslichem ausfällen.

Ich gedenke diese Verhältnisse noch genauer zu untersuchen und in einer später zu veröffentlichenden zusammenfassenden Abhandlung über Colloïde bekanntzugeben.

Auf eine Eigenthümlichkeit dieses colloïdalen Wismuths möchte ich noch näher eingehen, auf den Umstand nämlich, dass der Niederschlag, auch wenn er nach dem Absetzen durch Abhebern von der überstehenden Flüssigkeit getrennt worden ist, und nach mehrmaligem Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Ammoncitrat immer noch eine beträchtliche Menge Zinn enthält. Wenn man die Darstellung des Cassius'schen Gold-

purpurs mit der dieses colloïdalen Wismuths vergleicht, so wird man die Analogie beider Vorgänge nicht verkennen können. Der Goldpurpur wird dargestellt durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Zinnchlorür, wobei derselbe sich allerdings unlöslich abscheidet. Er kann aber leicht und vollständig durch Behandeln mit minimalen Mengen von Ammoniak und viel Wasser in den colloïdal gelösten Zustand übergeführt werden. Nun ist aber nach Zsigmondy's[1]) schönen Untersuchungen der Goldpurpur synthetisch aus colloïdalem Gold und colloidaler Zinnsäure darstellbar, also als ein Gemenge beider Substanzen anzusehen. Die Verwandtschaft beider Reactionen erlaubt nun den Schluss, dass bei dem im Vorhergehenden beschriebenen Reductionsvorgange des Wismuths ein Gemenge von colloïdalem Wismuth mit colloïdaler Zinnsäure entsteht. Eine Synthese dieses Productes nach Art derjenigen des Goldpurpurs auszuführen und so einen stricten Beweis für die Natur dieses colloïdalen Wismuthproductes zu erbringen, ist deshalb bis jetzt noch unmöglich, weil es noch nicht gelungen ist, reines colloidales Wismuth, ohne Verwendung des Stannosalzes darzustellen.

An dieser Stelle möchte ich nur darauf hinweisen, dass es mir gelungen ist, durch Reduction von Silbersalzen mit Stannosalzen ein zinnhaltiges, d. h. mit colloïdaler Zinnsäure gemengtes colloïdales Silber zu gewinnen. Dieses ist natürlich, da man zinnsäurefreies colloïdales Silber kennt, aus diesem und colloïdaler Zinnsäure synthetisch darstellbar und so ein Beweis für die Natur des Präparates zu erbringen. Auch diese Verhältnisse gedenke ich in meiner schon oben erwähnten, später erscheinenden Abhandlung eingehend zu beleuchten.

Diese Betrachtungen der Natur von mit Stannosalzen dargestellten colloïdalen Metallen veranlassen mich, auch meine frühere Meinung über das colloïdale Quecksilber etwas zu modificiren. Ich glaubte es da mit einem colloïdalen Metall ohne Verunreinigung mit anderen Colloïden zu thun zu haben und die Anwesenheit des verunreinigenden Zinnes nur der mangelhaften Reinigung, die immer die Löslichkeit des Präparates stark beeinträchtigt, zuschreiben zu sollen. Dem ist aber nicht so. Auch bei mehrmaligem Wiederauflösen des

[1]) Ann. Chem. **301**, 361.

colloïdalen Quecksilberniederschlages und Wiederfällen mit Ammoncitrat bleibt dem Präparat hartnäckig Zinn anhaften; dieses Zinn ist eben als colloïdale Zinnsäure vorhanden. Diese löst sich als colloïdaler Körper auch in Wasser und wird durch Salze ebenso wie das colloïdale Quecksilber wieder ausgefällt.

Endlich möchte ich noch auf die den im Vorhergehenden beschriebenen analogen Reductionsvorgänge näher eingehen, welche ich bei Einwirkung von Zinnoxydulsalzen auf Kupfersalze beobachtet habe. Wie bekannt, entsteht bei Einwirkung von $SnCl_2$ auf $CuCl_2$, also in schwach saurer Lösung, das CuCl, und es lässt sich diese Methode geradezu als Darstellungsweise des CuCl benutzen. Mit der Bildung des unlöslichen CuCl ist aber auch bei einem grossen Ueberschusse des Reductionsmittels die Reduction beendet. Anders dagegen gestalten sich die Verhältnisse, wenn man genau neutrale oder alkalische Lösungen anwendet. Neutrale Lösungen von $CuCl_2$ und $SnCl_2$ unter Zusatz von Natriumcitrat geben beim Erhitzen zuerst eine farblose Lösung, aus welcher sich aber bald ein ausserordentlich feiner Niederschlag von metallischem, aber unlöslichem Kupfer absetzt, welcher sich nach und nach auch beim Stehen in der Kälte bildet und zwar in kleinen, schön glänzenden Krystallflittern. Wendet man dagegen alkalische Lösungen der beiden Salze — ich habe dabei immer einen Ueberschuss des Zinnsalzes verwendet, mehr als der Gleichung $CuCl_2 + SnCl_2 = Cu + SnCl_4$ entspricht — an, welche beim Kupfer unter Zuhülfenahme von Natriumcitrat leicht zu erhalten ist, so entsteht beim Erhitzen zuerst eine weisse Trübung, die aber schnell gelb, rot und schliesslich schwarz wird. Der Niederschlag ist ein Gemenge von colloïdalem Kupfer mit colloïdaler Zinnsäure und wird von Wasser mit röthlich-schwarzer Farbe aufgenommen. Die Lösungen verhalten sich der leichten Oxydirbarkeit des Kupfers entsprechend, sie färben sich durch Sauerstoffaufnahme an der Oberfläche bald gelbgrün. Auch diese Verhältnisse bedürfen noch der Ausarbeitung und Klarstellung und sind deshalb hier nur andeutungsweise behandelt worden.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass bei allen mit Stannosalzen als Reductionsmittel dargestellten colloïdalen Metallen die Trockendarstellung derselben mit den grössten

Schwierigkeitnn verbunden ist, da sie, sobald man darauf ausgeht, dieselben auch nur einigermaassen von anhaftenden Salzen zu befreien, meist beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ihre Löslichkeit vollständig verlieren. Auch das colloïdale Hg (in den Handel gebracht von der chemischen Fabrik von Heyden, unter der Bezeichnung Hyrgol) leidet unter diesem Mangel, und es ist nicht gerade verwunderlich, dass Jemand, der von diesen Schwierigkeiten, welche bei Gewinnung des Präparates zu überwinden sind, keine Ahnung hat, mit grosser Entrüstung auf diese Verhältnisse hinweist, als ob dieselben in nachlässiger oder fehlerhafter Darstellung begründet wären.

Dresden, organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Ueber ein Ketopseudonitrol;

von

G. Ponzio.

In einer meiner vorigen Arbeiten[1]) habe ich das Propionyldinitroäthan, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH_3$, beschrieben, das ich durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosodiäthylketon, $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_3$, erhielt. Auf dieselbe Weise mit Isonitrosomethylpropylketon, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2CH_3$, verfahrend, muss man die Bildung von Acetyldinitropropan, $CH_3.CO.C(N_2O_4).CH_2.CH_3$, erwarten; aber ich erhielt das intermediäre Produkt $CH_3.CO.C(N_2O_3).CH_2.CH_3$, welches alle Eigenschaften der Pseudonitrole hat und welches ich Amylketopseudonitrol nennen will.

So wie durch nachherige Einwirkung von Stickstofftetroxyd das Amylketopseudonitrol sich zu Acetyldinitropropan oxydirt, (welches ich nicht isoliren konnte, weil es eine wenig beständige Flüssigkeit ist, aber von dem ich die Zerlegungsprodukte erkannt habe), so ist es mir wahrscheinlich, dass ein Ketopseudonitrol immer als intermediäres Produkt sich bildet bei der Umwandlung der Isonitrosoketone in Acyldinitrokohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von Stickstofftetroxyd:

[1]) Gazz. 28, I, 271 (1897).

$$\begin{array}{l} R-CO \\ R'-C(NOH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R-CO \\ R'-C(N_2O_3) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R-CO \\ R'-C(N_2O_4) \end{array}$$

und wenn es nur in diesem Falle gelingt, es zu isoliren, so kommt es daher, dass es in Aether unlöslich ist, bei dessen Vorhandensein die Reaction verläuft.

Auch die Anwesenheit der Aethylnitrolsäure, $CH_3.C(NOH).NO_2$, unter den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Isonitrosoäthylmethylketon, die Behrend und Tryller[1]) festgestellt haben, kann dadurch erklärt werden, dass man zuletzt die Bildung eines Ketopseudonitrols, $CH_3.C(N_2O_3).CO.CH_3$, annimmt, welches nachher durch Hydrolyse in Aethylnitrolsäure und Essigsäure sich spaltet:

$$CH_3.C(N_2O_3).CO.CH_3 + H_2O = CH_3C(NOH)NO_2 + CH_3.COOH.$$

Zur Darstellung des Amylketopseudonitrols — $CH_3.CO.C(N_2O_3).CH_2.CH_3$ — löst man Isonitrosomethylpropylketon in absolutem Aether und setzt Stickstofftetroxyd hinzu im Verhältniss von 4 Mol. des ersteren für ca. 3 Mol. des letzteren.[2]) Die Reaction verläuft unter Abkühlen mittelst einer Kältemischung von Kochsalz und Eis; man bemerkt zuletzt eine rothe Färbung, welche dann tiefgrün und endlich dunkelblau wird; gleichzeitig entwickelt sich ein farbloses Gas und nach und nach scheiden sich Krystalle ab, die nach zweistündigem Stehen auf einem Filter gesammelt werden können und zunächst mittelst Aethers, dann mittelst Natriumbicarbonats und endlich mit Wasser gewaschen werden.

Die blaue ätherische Lösung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas zu entwickeln und nimmt endlich eine gelbe Färbung an. Sie enthält dann ziemliche Mengen von Acetylpropionyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$ (das man als Dioxim isoliren kann), und von Dinitropropan, $CH_3.CH_2.CH(N_2O_4)$ (das ich erkannt habe als Kaliumsalz und das eines der Zerlegungsprodukte des Acetyldinitropropans ist).

Das Amylketopseudonitrol über Schwefelsäure getrocknet bildet ca. 50% des angewendeten Isonitrosoketons und erscheint in weissen Prismen, welche angehäuft eine bläuliche Färbung zeigen, die man besser in der Masse selbst wahrnimmt. Es schmilzt bei 64° zu einer blauen Flüssigkeit und zerfällt bei 65° unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

---

[1]) Ann. Chem. **203**, 209 (1894).

[2]) Da ich bei meinen Anfangsversuchen den Zweck hatte, das Acetyldinitropropan darzustellen, so wendete ich äquimolekulare Mengen von Isonitrosoketon und Stickstofftetroxyd an; die Ausbeute war jedoch gering, weil das Amylketopseudonitrol theilweise oxydirt wird durch Ueberschuss von Stickstofftetroxyd.

	Berechnet für $C_5H_8N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	37,50	37,76	—
H	5,00	5,12	—
N	17,50	—	17,61.

Frisch dargestellt ist es geruchlos, nach einigen Stunden beginnt es Nitrosoprodukte zu entwickeln und zerfällt vollständig nach wenigen Tagen. Es ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Chloroform mit tiefblauer Färbung.

Wenn das Amylketopseudonitrol durch Einwirkung von Wärme zerfällt, so bildet es Acetylpropionyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$, und Acetyldinitropropan, $CH_3.CO.C(N_2O_4).CH_2.CH_3$. Um diese Körper zu erkennen, ist es zweckmässig, kleine Mengen (1 Grm.) von Amylketopseudonitrol in einem Kölbchen zu erhitzen, bis ein Anfang von Schmelzen stattfindet und dann das Feuer zu entfernen; man bemerkt alsdann eine lebhafte Entwicklung rother Dämpfe und erhält ein gelbes Oel. Dieses wird mit Natriumcarbonatlösung behandelt, worin das Acetylpropionyl sich sogleich löst. Das Acetyldinitropan löst sich nur nach beständigem Umschütteln, indem es in Essigsäure und Dinitropropan zerfällt. Man extrahirt dann durch Aether, und das so erhaltene Diketon wird mittelst Hydroxylaminchlorhydrats in Acetylpropionyldioxim verwandelt. Dieses letztere, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse Blättchen, die bei 171°—172° schmelzen.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	21,53	21,57.

Die gelbe Lösung wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, und das so erhaltene Dinitropropan durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Mittelst Kaliumcarbonats wird endlich ein Kaliumsalz dargestellt, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt, gelbe Prismen bildet.

	Berechnet für $C_3H_5KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,96.

Das Amylketopseudonitrol wird auch in Acetylpropionyl und Acetyldinitropropan verwandelt, unter Einfluss von Stickstofftetroxyd. Um eine solche Reaction auszuführen, ist es zweckmässig, das Ketopseudonitrol in entwässertem Aether zu suspendiren, einen Ueberschuss von Stickstofftetroxyd hinzuzufügen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Man bemerkt so eine langsame Gasentwicklung; die Substanz löst sich nach und nach, und der Aether nimmt endlich eine gelbe

Färbung an. Der Aether wird dann mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestillirt. Das so erhaltene gelbe Oel wird wie im vorhergehenden Falle behandelt und so kann man das Acetylpropionyl als Dioxim isoliren und das Acetyldinitropropan in das Kaliumsalz des Dinitropropans verwandeln.

Sehr interessant ist das Verhalten des Amylketopseudonitrols gegen Alkalien; wenn es mit einer 10procent. Kaliumhydratlösung längere Zeit umgeschüttelt wird, so löst es sich auf, indem es eine blutroth gefärbte Flüssigkeit abgiebt, welche die Kaliumsalze von Propylnitrolsäure und Essigsäure enthält. In der That erhält man durch Ansäuern mittelst verdünnter Schwefelsäure eine farblose Flüssigkeit, die mittelst Aether extrahirt wird. Durch Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum erhält man endlich die Propylnitrolsäure, $CH_3.CH_2.C(NOH).NO_2$. Die letztere umkrystallisirt aus bei 70°—80° siedendem Petroleumäther (worin sie in der Wärme wenig löslich, in der Kälte fast unlöslich ist) bildet prachtvolle, kaum gelbliche, mehrere Centimeter lange Nadeln von süsslichem Geschmack, die bei 66° schmelzen.[1])

	Berechnet für $C_3H_6N_2O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	30,51	30,26	—
H	5,08	5,45	—
N	23,72	—	23,80.

In der wässrigen Lösung, aus welcher Propylnitrolsäure extrahirt wurde, war Essigsäure wahrzunehmen.

Die Leichtigkeit, mit welcher im Amylketopseudonitrol die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen sich unter Bildung von Essigsäure und Propylnitrolsäure spaltet:

$$CH_3.CO.C(N_2O_3).CH_2.CH_3 + H_2O = CH_3.COOH + C(NOH).NO_2.CH_2.CH_3$$

findet eine Analogie mit der des Acetyldinitropropans, welches sich noch leichter in Essigsäure und Dinitropropan zerlegt.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Meyer, Ann. Chem. 175, 114 (1875), hatte als Schmelzpunkt von Propylnitrolsäure 60° angegeben; ich bemerke jedoch hierbei, dass auch für Aethylnitrolsäure Verschiedenheiten bestehen zwischen den Schmelztemperaturen, die von verschiedenen Chemikern angenommen werden; in der That gab Meyer 81°—82° an (Ann. Chem. 175, 98 (1875), Nef 88° (daselbst 280, 283 (1894), Behrend und Tryller 82°, 84°, 86°, je nach dem Krystallisationsprocesse (daselbst 283, 209 (1894).

Ueber drei Lemongrasölaldehyde;

von

Wilhelm Stiehl.

Ich habe auf Grund meiner in diesem Journale[1]) veröffentlichten Versuche nachgewiesen, dass 3 isomere Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ aus dem Lemongrasöl gewonnen werden können, von denen einer das bekannte Geranial oder Citral ist, welches mit Aceton condensirt das Pseudojonon und nach Invertirung mit H_2SO_4 das Jonon giebt.

Ich habe die Verschiedenheit der 3 Aldehyde (also die Isomerie der 3 Aldehyde) durch Structurformeln auszudrücken versucht.[2]) In Ermangelung anderer geeigneter Versuche und Anhaltspunkte habe ich folgende z. Z. bereits bekannte Erscheinungen und Beobachtungen den Structurformeln zu Grunde gelegt:

a. Das eigentümliche (auch bei den in Frage kommenden Aldehyden beobachtete) Verhalten von Zimmtaldehyd gegen Natriumbisulfit im Vergleich zu dem typischen Verhalten anderer eine „normale" Bisulfitverbindung gebender Aldehyde.

b. Die von Barbier und Bouveault beobachteten 3 Semicarbazone von 3 isomeren Aldehyden $C_{10}H_{16}O$.

c. Den von Barbier und Bouveault als Links-Licarhodal bezeichneten optisch activen Aldehyd.

d. Die F. Tiemann'sche Hypothese von der Existenz 4 verschiedener Veilchenketone $C_{13}H_{20}O$, welche sich von vier verschiedenen Aldehyden ableiten lassen.

e. Die leicht zu bewirkenden Uebergänge der Lemongrasölaldehyde in einander bei geeigneter Behandlung mit Natriumbisulfitlösung.

f. Die Verschiedenheit von Pseudojonon Tiemann und Pseudoveilchenöl Ziegler bezw. Jonon Tiemann und Veilchenöl Ziegler.

g. Die Existenz von mindestens 2 verschiedenen Verbindungen $C_{13}H_{20}O$ im Pseudoveilchenöl und Veilchenöl Ziegler.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 51. [2]) Ebenda S. 93.

h. Die Existenz verschiedener Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

Ich habe die 3 von mir aufgestellten Constitutionsformeln natürlich nicht als endgültige oder gar als bewiesene, wohl aber als beachtenswerthe bezeichnet. Ich habe vielmehr eine genauere Bearbeitung und vor allem Beweise für oder gegen dieselben in Aussicht gestellt.[1])

Während dieser Arbeiten, die naturgemäss einen nur langsamen Fortschritt nahmen, hatte F. Tiemann[2]) ebenfalls dieses von mir angelegte Arbeitsgebiet betreten und war dank der zahlreicheren Hülfskräfte und vollkommeneren Hülfsmittel auch früher als ich zu neuen, für die Publikation reifen Versuchsergebnissen gelangt.

Auf Grund meiner und der von Tiemann publizirten Versuche bin ich jedoch zu etwas anderen Anschauungen über die Isomerie und Konstitution der 3 Lemongrasölaldehyde gekommen, als oben entwickelt wurde. Dagegen kann ich auf Grund dieser Versuche die Ansicht Tiemann's keinesfalls acceptiren, dass die 3 Aldehyde, die 3 daraus zu erhaltenden Acetoncondensationsprodukte und die 3 durch Inversion mit H_2SO_4 aus Letzteren entstehenden cyclischen Produkte absolut identisch seien und muss im Gegentheil daran festhalten, dass immer die jeweiligen 3 Verbindungen isomere sind.

Für die Existenz dreier verschiedener Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ aus Lemongrasöl kommt für mich auf Grund der von Tiemann selbst beschriebenen Versuche noch Folgendes in Betracht:

a. Tiemann kann auch heute noch keine plausible Erklärung dafür geben, warum Citral in saurer Bisulfitlösung (also mit einer Lösung von $NaHSO_3 + SO_2$) nur entweder die normale durch Soda spaltbare Natriumbisulfitdoppelverbindung oder das stabile, unspaltbare Dihydrodisulfonsäurecitral bezw. eine stabile Citralmonohydrosulfonsäure giebt.

b. Andererseits erklärt Tiemann eben so wenig, warum man in einer neutralen bezw. alkalisch werdenden Natriumbisulfitlösung (also einer Lösung von $NaHSO_3 + Na_2SO_3$) immer nur eine labile, aber (und zwar nur) durch Natronlauge

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 90—91.

[2]) Ber. 31, 2313, 3278, 3297, 3324; 32, 107, 115, 812, 817, 830.

spaltbare Dihydrodisulfonsäure erhält, die unter Umständen auch eine labile spaltbare Monohydrosulfonsäure giebt.

c. Ferner giebt Tiemann absolut keine Erklärung für die Isomerie des „b-Citral", welches identisch mit meinem Allo-Lemonal und nicht identisch mit Semmler's Geranial ist.

d. Endlich beachtet Tiemann nicht genügend den Widerspruch bezw. Unterschied zwischen dem von ihm früher aus Citral (welches mit Soda aus der festen Bisulfitdoppelverbindung gewonnen worden ist) dargestellten Pseudojonon bezw. Jonon und den jetzt aus den Aldehyden, welche mit Natronlauge aus verflüssigten oder auch festen Bisulfitverbindungen abgeschieden sind, oder den direct aus Lemongrasöl erhaltenen Pseudoprodukten bezw. Veilchenketonen.

Aus diesen Gründen kann ich die von Tiemann aus seinen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen nicht anerkennen, welche in folgenden zwei Punkten gipfeln:

1. Geranial (Citral), Citriodoral, Allo-Lemonal und natürliches Lemongrasöl sind identisch bezw. enthalten alle ein und denselben absolut identischen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$.

2. Die Acetonkondensationsprodukte dieser Aldehyde bezw. des Lemongrasöls sind identisch mit dem Pseudojonon bezw. die Inversionsprodukte derselben sind identisch mit Jonon, welche Ber. 26, 2692 bezw. 2693 beschrieben sind.

Im Folgenden werde ich aus Tiemann's eigenen Abhandlungen die vielen Widersprüche gegen obige zwei Punkte zusammenzustellen und auch auf Grund der Versuche aufklären.

In meinen „Beiträgen zur Kenntniss des Lemongrasöls" habe ich, wie schon weiter oben auseinandergesetzt worden ist, eine auf einer verschiedenen Stellung der Aethylenbindung beruhende Isomerie der Lemongrasaldehyde angenommen.

Barbier und Bouveault[1]) haben zuerst auf die Möglichkeit einer „isomèrie stéréochimique maléo-fumarique" aufmerksam gemacht. Neuerdings hat auch F. Tiemann[2]) von stereochemischen Configurationen des Citrals gesprochen, ohne aber auch nur den Versuch zu machen, die von ihm gemachten und

[1]) Compt. rend. **122**, 844.
[2]) Ber. **32**, 115.

mit den meinigen als übereinstimmend gefundenen unerklärten Beobachtungen durch solche anschaulich zu machen.

In Uebereinstimmung mit F. Tiemann betrachte auch ich das mit Soda aus der normalen Bisulfitdoppelverbindung, welche 1 Mol. $NaHSO_3$ enthält, abgeschiedene Citral oder Geranial als vollkommen einheitliche, aus einer einzigen Configuration bestehende chemische Verbindung.

In Widerspruch mit Tiemann betrachte ich den mit Natronlauge aus der verflüssigten Bisulfitverbindung, welche 2 Mol. $NaHSO_3$ enthält, abgeschiedenen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ als einen aus einer anderen Configuration bestehenden Aldehyd, der nicht identisch mit obigem Citral ist und solches auch nicht enthält.

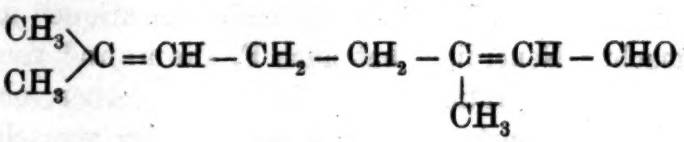
In Widerspruch mit Tiemann betrachte ich endlich den mit NaOH aus der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung abgeschiedenen Aldehyd als ein Gemisch von zwei bezw. drei Isomeren, nämlich ein Gemisch von hauptsächlich Citriodoral, weniger Geranial und event. Allo-Lemonal.

Das Citral und das Citriodoral stehen im Verhältniss von Fumarsäure und Maleïnsäure bezw. auch Citraconsäure und Mesaconsäure zu einander. Das Tiemann'sche b-Citral ist identisch mit dem Allo-Lemonal und steht in einem ähnlichen Verhältniss zu obigem wie die Itaconsäure zur Citraconsäure und Mesaconsäure.

Citral giebt eine normale Bisulfitverbindung und eine unspaltbare Sulfonsäure, es kann aber unter gewissen Bedingungen in Citriodoral und damit in eine labile Sulfonsäure übergeführt werden.

Lemongrasöl enthält kein Citral, sondern die isomeren Aldehyde Citriodoral und Allo-Lemonal.

Legt man für Citral bezw. für die obigen Lemongrasölaldehyde folgende Constitutionsformel:



zu Grunde, so werden Aldehyde dieser Constitution zunächst mit Natriumbisulfit schwerlösliche normale Bisulfitdoppelverbindungen geben von dem allgemeinen Typus

$$R-CH\begin{matrix}OH\\O.SO_2Na.\end{matrix}$$

Aber diese ungesättigten Aldehyde werden auch wie zahlreiche andere ungesättigte Säuren, Alkohole und Aldehyde $H.OSO_2Na$ addiren können und wasserlösliche Hydrosulfonsäuren geben.

Dabei drängen sich nun folgende Fragen auf:

1. Wie viel Bisulfitmoleküle werden aufgenommen?

2. Ist die CHO-Gruppe noch intakt oder ebenfalls in $CH\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\end{matrix}$ umgewandelt?

3. Welche von den beiden Aethylenbindungen wird durch $H.OSO_2Na$ ersetzt?

4. Ist ein Einfluss der CHO- bezw. $CH\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\text{-Gruppe}\end{matrix}$ auf die Ersetzbarkeit der einen oder der anderen Bindung zu constatiren?

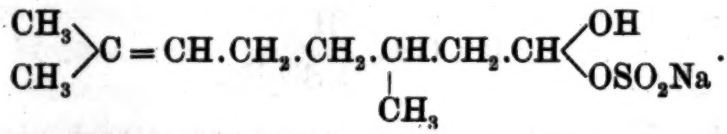
5. Lassen sich die Unterschiede in dem verschiedenen Verhalten der Lemongrasölaldehyde auf Grund verschieden constituirter Bisulfitverbindungen erklären?

Um festzustellen, ob auch die der Aldehydgruppe nicht benachbarte Aethylenbindung sich durch $NaHSO_3$ ersetzen lässt, ob ferner unter diesen Umständen auch die Aldehydgruppe durch $NaHSO_3$ ersetzt wird und wie sich die so erhaltene Mono- bezw. Dihydrodisulfonsäure verhält, wird man am besten seine Betrachtungen vom Citronellal aus anstellen, nämlich demjenigen Dihydrocitral, welches nur noch die der Aldehydgruppe nicht benachbarte Aethylenbindung enthält und in Folge dessen auch nur in einer einzigen Form auftreten kann.

Das Citronellal besitzt demnach folgende Constitutionsformel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CHO$$

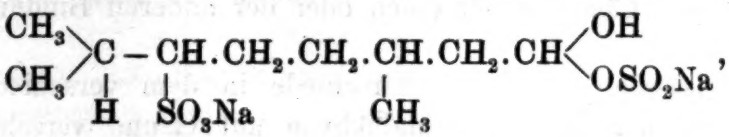
und bildet eine normale Natriumbisulfitdoppelverbindung von der Formel:



Diese Bisulfitverbindung spaltet auf Zusatz von Soda quantitativ das Citronellal wieder ab.

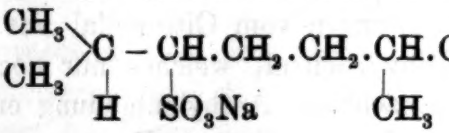
Ebenso verdrängen sowohl Phenylhydrazin als auch Semicarbazid aus dieser Doppelverbindung sogar in neutraler Lösung mit Leichtigkeit die Elemente des Natriumbisulfits.[1])

Die eben beschriebene normale Natriumbisulfitdoppelverbindung entsteht am leichtesten, wenn eine, wenn auch nur geringe Menge einer schwachen Säure, also zumeist freie schweflige Säure zugegen ist. Verschwindet diese freie Säure z. B. durch Stehen oder Erwärmen aber, oder bindet man diese z. B. durch Zusatz von Natriumsulfit, oder endlich, wendet man ein säurefreies Natriumbisulfit an, so addirt auch gleichzeitig die doppelte Bindung Natriumbisulfit und es entsteht nun unzweifelhaft ein Sulfonsäurederivat folgender Formel:



wobei nur die Stellung des SO_3Na-Restes und des H-Atoms variabel bleibt, da die Addition auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden kann.

Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kann man nur 1 Mol. Natriumbisulfit abspalten, wobei man unzweifelhaft eine Verbindung folgender Constitution erhält:



Auch hier ist wiederum die gegenseitige Stellung von H und SO_3Na noch willkürlich.

Bemerkenswerth ist, dass man hierbei selbst mit heisser Natronlauge nicht beide Moleküle Natriumbisulfit (wie beispielsweise bei dem sonst analogen Hydrosulfonsäurezimmtaldehydbisulfitnatriumsalz, bezw. auch Zimmtaldehydhydrosulfonsäure) abspalten und Citronellal regeneriren kann.

[1]) Ber. 31, 3308.

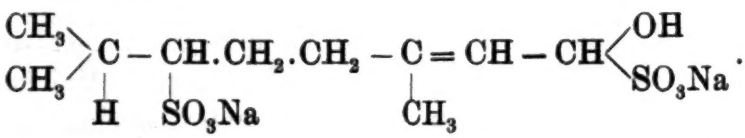
Wie wir bald auch an anderen Beispielen sehen werden, scheint die Regenerirbarkeit der ungesättigten Aldehyde aus ihren Additionsprodukten mit 2 Mol. Natriumbisulfit davon abzuhängen, ob die substituirte Aethylenbindung der Aldehydgruppe benachbart ist oder nicht, ob man also, wie beim Zimmtaldehyd, regenerirbare Verbindungen vor sich hat oder nicht regenerirbare wie beim Citronellal.

Die Bildungsfähigkeit einer Verbindung mit 2 Mol. $NaHSO_3$ ist in beiden Fällen dieselbe, beide unterscheiden sich aber bei der Behandlung mit Natronlauge, der erstere regenerirt den Aldehyd, der letztere regenerirt nur eine stabile Sulfonsäure.

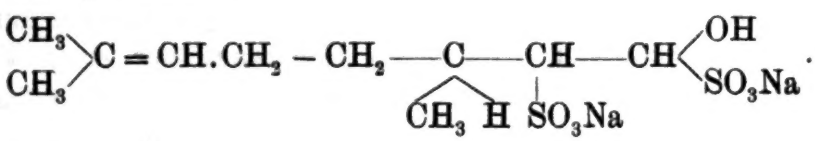
Auf einen ganz analogen Fall habe ich zuerst in diesem Journal[1]) gelegentlich meiner „Beiträge zur Kenntniss des Lemongrasöls" aufmerksam gemacht, nämlich auf den mit NaOH aus einer regenerirbaren Sulfonsäure gewonnenen Citriodoraldehyd von Dodge und auf das mit Soda aus der normalen Bisulfitverbindung erhaltene Geranial oder Citral von Semmler und Tiemann, welches aber durch Addition eines zweiten Moleküls Natriumbisulfit eine nicht wieder regenerirbare, also stabile Sulfonsäure giebt.

Wir haben also bei den Sulfonsäuren des Geranials und des Citriodoraldehyds demnach ganz ähnlich liegende Verhältnisse als wie beim Citronellal und beim Zimmtaldehyd. In Analogie mit letzteren müssten also den Verbindungen mit 2 Mol. Bisulfit folgende Formeln zukommen:

Additionsprodukt von 1 Mol. Geranial + 2 Mol. Bisulfit, nicht regenerirbar:



Additionsprodukt von 1 Mol. Citriodoral + 2 Mol. Bisulfit, regenerirbar:

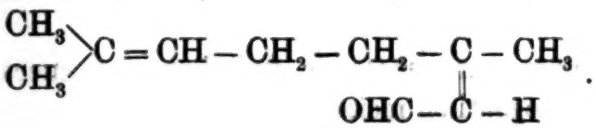


[1]) Dies. Journ. [2] 58, 76, 81.

Bei diesen Formeln ist wiederum die wechselseitige Stellung von $-H$ und $-SO_3Na$ willkürlich.

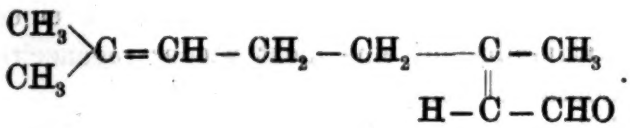
Man wird sich sofort fragen, warum verhält sich das anscheinend ganz gleich gebaute Molekül des Geranials und des Citriodorals in beiden Fällen ganz verschieden, und zwar im Sinne obiger „Analogieformeln"?

Darüber giebt aber das oben angenommene Constitutionsschema für einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ebenfalls Aufschluss; denn die Formel ist gar keine bestimmte, sondern sie giebt erst, stereochemisch betrachtet, bestimmte Formeln, nämlich:



Cis- oder Syn-Configuration: Die Aldehydgruppe und der die Aethylenbindung tragende Rest liegen auf einer Seite,

und

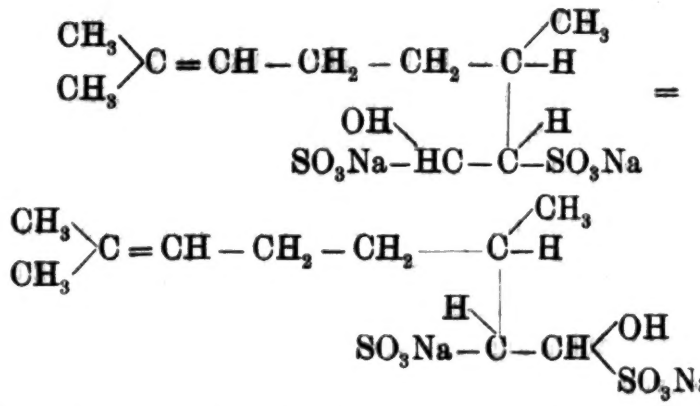


Trans- oder Anti-Configuration: Die Aldehydgruppe und der die Aethylenbindung tragende Rest liegen auf verschiedenen Seiten.

Wir haben demnach hier, um auf das einfachste Beispiel zurückzugreifen, einen ähnlichen Fall wie bei der Maleïnsäure und Fumarsäure.

Wie sich diese beiden Säuren dadurch unterscheiden, dass die Cis- oder Syn-Form ein Anhydrid giebt (Maleïnsäureanhydrid) und die andere nicht, so unterscheiden sich die Aldehyde durch die Bildung von unspaltbaren stabilen und spaltbaren labilen Sulfonsäuren.

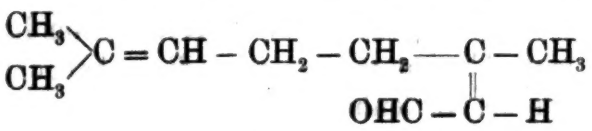
Wie andererseits durch Ersatz der Aethylenbindung durch Elemente oder Atomgruppen ein Uebergang der einen Verbindung in die andere möglich ist, so ist auch der Uebergang von Geranial in Citriodoral unter geeigneten Bedingungen umgekehrt möglich, denn:



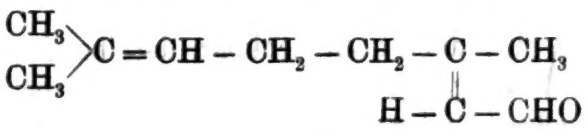
Diese beiden Formeln können aber wohl bei der Abspaltung unter geeigneten Bedingungen entweder das eine oder das andere oder endlich auch beide Isomere geben.

Es ist nun des weiteren die Frage, welche Configuration kommt dem Geranial und welche dem Citriodoral zu?

Für das Geranial muss die Cis- oder Syn-Form, also



und für das Citriodoral die Trans- oder Anti-Form



zu Grunde gelegt werden, wie ich sogleich beweisen werde.

Es ist zunächst bemerkenswerth, dass

1. bisher nur solche ungesättigte Verbindungen, welche eine Aldehyd-, Keton-, Carboxyl- bezw. auch Hydroxydgruppe (also im allgemeinen Sauerstoff) enthalten, als befähigt zur Addition von $H.OSO_2Na$ erkannt worden sind, dass

2. bisher nur die Additionsfähigkeit für 1 Mol. Bisulfit bei allen ungesättigten Verbindungen, ausser Aldehyden, beobachtet wurde und dass

3. bei ungesättigten Aldehyden, wie im vorliegenden Falle bei Geranial und Citriodoral, nur Additionsprodukte mit 2 Mol. Bisulfit im Maximum aufgefunden wurden.

Aus diesen 3 Gründen geht hervor, dass 1. das Sauerstoffatom, bezw. die sauerstoffhaltigen Atomkomplexe Bedingung

für die Addition von Bisulfit sind, dass 2. den sauerstoffhaltigen Radicalen eine orientirende Fähigkeit zukommt, und dass 3. bei Nichtaldehyden nur 1 Mol. Bisulfit und bei Aldehyden nicht mehr als 2 Mol. Bisulfit aufgenommen werden, selbst wenn mehrere Aethylenbindungen vorhanden sind.

Es ist deshalb plausibel, dass bei Anwesenheit mehrerer Aethylenbindungen die Stellung des Bisulfits zu dem Aldehydbisulfit-Rest wesentlich von der räumlichen Anordnung der Elemente abhängig sein wird. Mit anderen Worten: es wird die Aldehydgruppe 1 Mol. $H.SO_3Na$ selbst addiren und das andere nach der mit ihm in einer Ebene liegenden Aethylenbindung dirigiren.

Ist diese nun, wie im Falle des Geranials, der Aldehydgruppe nicht benachbart, so erhält man eine unspaltbare Sulfonsäure; ausserdem wird die Addition nicht so leicht stattfinde als bei einer benachbarten.

Liegt aber nur die benachbarte Aethylenbindung in einer Ebene wie beim Citriodoral, so wird diese benachbarte „günstiger liegende" Aethylenbindung ersetzt, die dann aber eine spaltbare Sulfonsäure bedingt. Hier wird die Addition besonders leicht und schnell erfolgen.

Es wäre aber auch noch denkbar, dass bei der schwieriger erfolgenden Bildung der stabilen Sulfonsäure beim Geranial noch eine weitere Umlagerung in dem Sinne stattfinden könne, dass das an dem Aldehydrest sitzende Bisulfit an die benachbarte Aethylenbindung wandere, obgleich dies unwahrscheinlich und auch durch nichts bewiesen ist. Denn die Angabe von Tiemann[1]), dass dies „stabile Dihydrodisulfonsäurederivat" des Citrals Phenylhydrazin aufnehme, beweist das Vorhandensein einer freien Aldehydgruppe nicht, da derselbe Forscher beim Citronellalbisulfit selbst direkt bewiesen hat, dass „sowohl Phenylhydrazin als auch Semicarbazid aus der Doppelverbindung in neutraler Lösung, d. h. unter Bedingungen, unter denen sonst eine Abspaltung des Restes SO_3Na nicht eintritt, doch die Elemente des Natriumbisulfits verdrängt; diese können demnach in der Doppelverbindung nur mit der Aldehyd-

[1]) Ber. 31, 3314.

gruppe des Citronellals (also in diesem Falle auch des Geranials) vereinigt sein.“[1])

Dass man natürlich das eine Mol. $H.Na.OSO_2$ von der Aldehydgruppe auf gewöhnliche Weise leicht abspalten kann und so eine stabile Monohydrosulfonsäure erhält, ist einleuchtend.

Genau dasselbe gilt von der Citriodoraldibisulfitverbindung mit dem Unterschiede, dass hier durch Natronlauge gewöhnlich sofort beide Mol. Bisulfit abgespalten werden. Unter gewissen Bedingungen wird man aber auch nur das Aldehydbisulfit abspalten können.

Warum Tiemann für das Citriodoraldibisulfit eine freie Aldehydgruppe annimmt, kann ich aus seiner Beweisführung nicht ersehen; es muss vielmehr festgehalten werden, dass an der nicht benachbarten Aethylenbindung angelagertes Bisulfit nicht mit NaOH abspaltbar ist. Dass man bei den zur Isolirung der Doppelverbindung nöthigen Operationen eine Umlagerung in eine unspaltbare Aldehydsulfonsäure bewirkt, habe ich ebenfalls schon konstatirt. Aus dieser hat dann Tiemann[2]) auch ein Semicarbazon erhalten, das aber nicht das Semicarbazon des ursprünglichen Citriodoraldibisulfits ist, sondern das des umgelagerten Disulfonsäurecitrals. Es ist dies auch die Ursache dafür, dass letzteres sehr leicht Natriumsulfit abspaltet.

Wie F. Tiemann[3]) angiebt, kann man natürlich anstatt Natriumbisulfit $NaHSO_3$ auch Natriumsulfit Na_2SO_3 anwenden, wenn man nämlich das frei werdende Alkali auf irgend eine Weise bindet oder richtiger aus Na_2SO_3 bei Gegenwart von Aldehyd Natriumbisulfit macht, welches sich in statu nascendi an den Aldehyd anlagert.

Was zunächst das Ausgangsmaterial für Geranial und Citriodoral anbetrifft, so ist dasselbe für beide Aldehyde das nämliche: Für die technische Gewinnung kommt ausschliesslich Lemongrasöl in Betracht. Sie können aber weiter auch aus Citronenöl, Citronellfrüchteöl und einer Reihe anderer Oele gewonnen werden. Ausser der Darstellung aus den natürlich vorkommenden Aldehyden obiger Oele giebt es noch eine andere aus den künstlich durch Oxydation von Geraniol, Linalool u. s. f. erzeugten Aldehyden $C_{10}H_{16}O$.

[1]) Ber. **31**, 3308. [2]) l. c. 3318. [3]) l. c. 3315.

Geranial = Citral ist der entweder aus geeigneten natürlich vorkommenden Oelen oder aus künstlich dargestellten Oxydationsmassen geeigneter Alkohole $C_{10}H_{18}O$ mit Hilfe der normalen, festen Natriumbisulfitverbindung abgeschiedene und aus letzterer mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur freigemachte einheitliche Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, der in diesem Journal von mir bereits genauer characterisirt worden ist.

Citriodoral = Citriodoraldehyd ist der entweder aus geeigneten, natürlich vorkommenden ätherischen Oelen, oder aus künstlich dargestellten Oxydationsmassen geeigneter Alkohole $C_{10}H_{18}O$ mit Hülfe der flüssigen, 2 Mol. Bisulfit enthaltenden Additionsproducte abgeschiedene und aus letzteren mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur freigemachte ebenfalls einheitliche Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, der von mir ebenfalls in diesem Journal genauer characterisirt ist.

Da nun eine normale Natriumbisulfitdoppelverbindung sich immer nur in mehr oder minder stark saurer Lösung bildet, so muss man annehmen, dass Geranial bei Gegenwart von überschüssigem Bisulfit nur in saurer Lösung beständig ist. Dabei ist noch zu bemerken, dass unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei längerem Kochen, oder bei sehr langem Stehen auch ein zweites Mol. Bisulfit unter Bildung eines stabilen Hydrosulfonsäurecitralbisulfits sich addiren kann.

Bei Abwesenheit von überschüssigem Natriumbisulfit ist die Geranialbisulfitdoppelverbindung natürlich auch in nicht sauren Medien beständig.

Zerlegt man nun die reine, am besten durch Waschen mit Kochsalzlösung von überschüssigem Natriumbisulfit befreite Doppelverbindung des Geranials selbst mit überschüssiger Sodalösung, so kann man immer nur einen Theil des in der Doppelverbindung vorhandenen Geranials abscheiden. Die Abscheidung des Geranials mit Soda aus der reinen, normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung erfolgt in mehreren Phasen, die sich wie folgt durch Gleichungen veranschaulichen lassen

$$\text{I. } 2C_{10}H_{16}ONaHSO_3 + 2Na_2CO_3 = C_{10}H_{16}O + (C_{10}H_{16}O + 2Na_2SO_3 + 2NaHCO_3).$$

Das eine Mol. Geranial wird frei; das zweite reagirt weiter, wie folgt:

II. $C_{10}H_{16}O + 2Na_2SO_3 + 2NaHCO_3 = C_{10}H_{16}O(NaHSO_3)_2 + 2Na_2CO_3$,

und bildet 1 Mol. Citriodoraldibisulfit, welches gelöst bleibt und nur mit NaOH gespalten werden kann.

Das so entstandene Mol. Soda reagirt auf 2 weitere Mol. Geranialbisulfit und der Prozess beginnt von neuem. Zur Uebersicht kann man beide Phasen der Reaction, die neben einander verlaufen, addiren und erhält so die Gleichung:

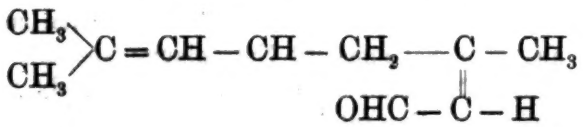
$$2C_{10}H_{16}ONaHSO_3 + Na_2CO_3 = C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{16}O(NaHSO_3)_2 + Na_2CO_3.$$

Die Soda wird demnach immer regenerirt. Sie ist aber unbedingt zur Einleitung und Unterhaltung der Operation nöthig; denn Geranialbisulfit mit Wasser allein giebt bei gew. Temp. sehr langsam, beim Kochen aber sehr leicht eine der obigen Gleichung ähnliche Reaction. Da aber keine Umlagerung in Citriodoral stattgefunden hat, erhält man nicht die mit Natronlauge spaltbare Citriodoraldibisulfitverbindung, sondern das unspaltbare Geranialdibisulfit.

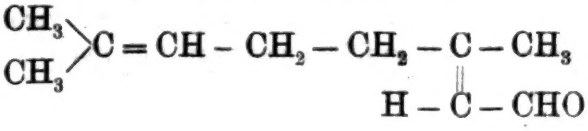
Warum entsteht nun in einem der beiden, bis auf die Gegenwart, bezw. Abwesenheit von einer geringen Menge Soda, bezw. dafür Anwesenheit von wenig SO_2, so ganz gleichen Prozessen neben 1 Mol. Geranial in dem einem Falle eine spaltbare, in dem anderen Falle eine unspaltbare Sulfonsäure?

Dass sich die spaltbare Sulfonsäure von der unspaltbaren durch die Addition eines zweiten Mol. $NaHSO_3$ in einem Falle an der der CHO-Gruppe benachbarten, im anderen an der nicht benachbarten unterscheidet, habe ich bereits gezeigt.

Weiter habe ich gezeigt, dass das Cis-Isomere



$NaHSO_3$ an die nicht benachbarte Aethylenbindung unter Bildung einer in Analogie mit Citronellal unspaltbaren Sulfonsäure dirigirt, und dass das Trans-Isomere



in Analogie mit Zimmtaldehyd eine spaltbare Sulfonsäure geben muss.

Eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere durch Säure und umgekehrt durch kohlensaure Alkalien bei Gegenwart von Natriumbisulfit, also bei Abwesenheit, bezw. Anwesenheit von Natriumsulfit ist damit ebenfalls bewiesen

Würde man aber die normale Bisulfitverbindung des Geranials mit Natronlauge zerlegen, so würde man naturgemäss eine Mischung beider Aldehyde erhalten.

Für die von mir schon früher in diesem Journal behauptete Isomerie des Geranials und Citriodorals habe ich jetzt also auch die Beweise.

Andererseits bildet sich die mit Natronlauge zerlegbare Sulfonsäure des Citriodorals auch direkt aus Lemongrasöl, wenn man dafür Sorge trägt, dass das verwendete Natriumbisulfit[1]) keine überschüssige freie Säure, sondern vielmehr etwas überschüssiges Natriumsulfit enthält. Man kann deshalb, wie Tiemann angiebt, sehr wohl von Natriumsulfit ausgehen, aus dem man nach und nach mittels H_2SO_4 immer nur so viel $NaHSO_3$ darstellt, dass noch Na_2SO_3 und nicht SO_2 im Ueberschuss bleibt. Nach den beiden Reactionsgleichungen:

I. $2(Na_2SO_3 + 7\,aq) + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,NaHSO_3$,

II. $C_{10}H_{16}O + 2\,NaHSO_3 = C_{10}H_{16}O(NaHSO_3)_2$

wird man also auf 1 Mol. reinstes Citriodoral etwas mehr als 2 Mol. Natriumsulfit und genau 1 Mol. H_2SO_4 anwenden, was auch mit Tiemann's Angaben[2]) absolut übereinstimmt, nämlich auf 100 Aldehyd 350 ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) und 64,4 H_2SO_4.

---

[1]) Herr Tiemann glaubt (Ber. **31**, 3315) annehmen zu müssen, dass der Aldehyd aus dem Natriumsulfit Natronlauge abspalte und sich mit dem so entstandenen Natriumbisulfit verbände. Er glaubt weiter, dass in Folge der Bildung von Natronlauge ein Gleichgewichtszustand eintrete, weil die Reaction umkehrbar sei. Man müsse dann mit Essigsäure, Schwefelsäure, Natriumbisulfit (!) oder Natriumbicarbonat das freie Alkali binden. Ich halte es für viel wahrscheinlicher, dass nicht der Aldehyd, sondern die zugesetzten Säuren und sauren Salze das Bisulfit bilden und dass sich dieses in statu nascendi mit dem Aldehyd verbindet. In den stark dissociirten Natriumsulfitlösungen wird sich natürlich immer etwas Bisulfitverbindung bilden können.

[2]) Ber. **31**, 3317.

Das Citriodoral lässt sich mit Natronlauge (und zwar nur mit Aetzalkalien) quantitativ ohne irgendwelchen Verlust regeneriren.

Wenn man nun sieht, dass sich 1. aus Lemongrasöl das Citriodoral in absolut neutraler Lösung mit $2NaHSO_3$ zu einer Bisulfitverbindung verbindet, wenn man weiter sieht, dass sich 2. aus diesem Bisulfitadditionsprodukt mit 2 Mol. Bisulfit der Aldehyd absolut quantitativ abscheiden lässt, wenn man ferner beobachtet, dass sich 3. aus dem Lemongrasöl und aus dem Citriodoral immer nur bei Gegenwart von freier Säure eine normale Bisulfitverbindung bildet, wenn man endlich sieht, dass sich 4. aus dieser Verbindung mit Soda noch nicht einmal die Hälfte des Geranials regeneriren lässt und wenn man schliesslich findet, dass 5. die andere Hälfte immer noch Citriodoral ist, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass

1. das Lemongrasöl nur Citriodoral enthält,

2. dieses im Lemongrasöl enthaltene Citriodoral durch $NaHSO_3$ bei Gegenwart von freier Säure erst in Geranial umgelagert wird und

3. Citriodoral und Geranial bei geeignetem Ersatz der benachbarten Aethylenbindung, z. B. durch $NaHSO_3$, in einander leicht überführbare Stereo-Isomere sind. (Vergl. die verschiedenen Sulfonsäuren.)

Ich muss im Folgenden eine angeblich die Identität von Geranial (Citral) mit meinem Citriodoral beweisende Vergleichung Tiemann's etwas genauer beleuchten. Tiemann[1]) nennt die verglichenen Aldehyde Citral I und Citral II. Das letztere ist aus dem „labilen, dihydrodisulfonsaurem Natrium" höchst wahrscheinlich durch Zerlegen mit NaOH gewonnen worden, da sich diese Verbindung eben nur mit Aetzalkalien zerlegen lässt. Sie ist infolgedessen auch identisch mit dem von mir in diesem Journal beschriebenen Citriodoral.

Das als Citral I bezeichnete Präparat ist aus der „normalen Bisulfitverbindung" und zwar ebenfalls mit NaOH abgeschieden, was daraus hervorgeht, dass Tiemann dieses Citral I mit einem durch Bildung des stabilen citral-dihydrodisulfonsaurem Natrium bedingten Verluste von nur 10 %—15 % erhalten hat und nichts von einem durch labiles dihydrodisulfon-

[1]) Ber. **31**, 3320.

saures Natrium bedingten Verlust erwähnt. Es geht dies ferner daraus hervor, dass er auch aus diesem ein bei 171° schmelzendes Semicarbazon erhält. Endlich ist von Tiemann auch öfter selbst erwähnt worden, dass die Bisulfitverbindung am besten mit NaOH zerlegt wird, so dass gerade die fehlende Angabe über die Zerlegung auf eine solche mit NaOH hinweist.

Daraus geht aber mit grösster Sicherheit hervor, dass Herr Tiemann zu seinem Vergleiche als Citral I ein mehr oder weniger geranialhaltiges Citriodoral verwendet hat, je nachdem das Citralbisulfit mehr oder minder sorgfältig von überschüssigem Bisulfit befreit war. Jedenfalls enthielt dieses Präparat weit mehr als die Hälfte Citriodoral.

Dass natürlich eine Vergleichung von reinem Citriodoral (Citral II) und Citriodoral, welches weniger als die Hälfte Geranial enthält (Citral I) übereinstimmende Resultate ergiebt, ist bei dem an sich geringen, aber in reinem Zustande gut konstatirbaren Unterschied der Eigenschaften dieser Körper kaum zu verwundern.

Hätte Herr Tiemann gemäss der von mir in diesem Journal gemachten Angaben reines Geranial, welches nur mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur aus der normalen festen Bisulfitverbindung erhalten werden kann, verglichen, so würde er auch die von mir schon vorher in diesem Journal konstatirten Unterschiede beobachtet haben!

Es ist sehr eigenthümlich, dass Herr Tiemann[1]) etwas gegen mich beweisen will durch Vergleichung von Präparaten, die auch von mir als identisch anerkannt werden und die er willkürlich für die von mir beschriebenen substituirt!

Dass diese beiden zum grössten Teile identischen Präparate auch last not least fast gleiche Acetonkondensationsproducte geben, ist natürlich einleuchtend. Ob aber diese Acetonkondensationsproducte mit dem aus dem Geranial von mir erhaltenen, mit Tiemann's Pseudojonon des R. P. Nr. 73089 und der Ber. 26, 2692 übereinstimmenden Geranylidenaceton identisch sind, ist eine andere Frage.

In einer der folgenden Abhandlungen werde ich noch die von mir in diesem Journal angegebenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Acetonkondensationsprodukten von Geranial

[1]) Ber. 31, 3321.

und Citriodoral, bei welchen infolge Vergrösserung des Moleküls auch eine Vergrösserung der differenzirenden Eigenschaften bewirkt wird, genügend in den Vordergrund stellen.

Es bleibt mir jetzt nur noch übrig, auf den von mir „Allo-Lemonal" und auf den von Tiemann „Citral b" genannten Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ etwas näher einzugehen.[1])

Ich muss zunächst daran erinnern, dass ich den von mir Allo-Lemonal genannten Aldehyd in den nach Dodge bei der Bereitung von Citriodoral erhaltenen Rückständen aufgefunden habe. Ich glaubte dieses Allo-Lemonal mit dem sogenannten Links-Licarhodal von Barbier und Bouveault um so mehr indentificiren zu müssen, als es trotz Abwesenheit von den bis dahin allein als optisch aktive Bestandteile des Lemongrasöls bekannten Terpenen eine ausgesprochene Links-Drehung zeigte. Unterstützt wurde ich in dieser Meinung noch dadurch, dass einem der beiden von Tiemann als möglich bezeichneten noch hypothetischen Veilchenketonen thatsächlich ein aktiver Aldehyd zu Grunde liegen musste.

Meine weiteren Versuche haben ergeben, dass das Allo-Lemonal ein ziemlich schwierig rein darzustellender Aldehyd ist, der infolge unvollkommener Trennungsmethoden sich einerseits schwierig vom Citriodoral und sich andererseits wieder ebenso schwierig von dem ihm anhaftenden Alkohol- und Ester-Gemenge befreien lässt. Soweit meine jetzigen Beobachtungen reichen, scheint es sich um ein Gemenge der Alkohole und Ester des Geraniols, Links-Linalools und Links-Terpineols zu handeln. Ich habe beim Verseifen der Ester Säuren bekommen, die sehr wohl die von Labé[2]) angegebene Caprin- und Capronsäure sein können. Eine genauere Identificirung habe ich aus Mangel an Zeit und an augenblicklichem Interesse nicht versucht.

Die Trennung des nach dem Verseifen erhaltenen Alkoholgemenges habe ich nach der Phtalestersäure-Methode von Flatau und Labé[3]) durchgeführt, welche auf der verschiedenen Löslichkeit fester und flüssiger Phtalestersäuren dieser Alkohole beruht. Da Herr R. Stephan, bezw. die Firma Schimmel

[1]) Dies. Journ. [2] **58**, 85; Ber. **32**, 119.

[2]) Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 159—160.

[3]) Compt. rend. **126**, 1725—1727.

und Co.[1]) sich mit der Trennung dieser Alkohole eingehend zu beschäftigen scheint, so habe ich auch diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, als es für meine Zwecke nötig war. Ich überlasse deshalb den genannten Herren gerne die Identificirung der im Lemongrasöl natürlich vorkommenden Alkohole und Ester.

Wenn also auch die physikalischen Konstanten, wie sie in diesem Journale für Allo-Lemonal angegeben worden sind, nicht mehr in ihrem ganzen Umfange für reines Allo-Lemonal gelten können, und wenn es mir auch bis jetzt noch nicht gelungen ist, dieselben durch die absoluten zu ersetzen, wegen der Schwierigkeiten, die Verbindung sicher von allen Aldehyden und Nichtaldehyden zu trennen, so ist dieselbe doch vollkommen characterisirt durch ihr Semicarbazon, ihre Naphtocinchoninsäure, durch ihr Acetonkondensationsproduct und durch ihr Veilchenketon. Das Semicarbazon ist besonders dadurch characteristisch, dass es erstens nur in einer einzigen Modification existirt, dass es zweitens sehr leicht in Form von $^1/_2$ Cm. grossen, flachen, mit fast gleichseitig dreieckiger, abgerundeter Umgrenzung versehenen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt scharf bei 169°—170° liegt. Die Naphtocinchoninsäure schmilzt bei 235° und giebt ebenfalls gut stimmende Analysen.

O. Doebner[2]) hat nun neuerdings aus dem Lemongrasöl ebenfalls (wahrscheinlich infolge von Verlusten bei der Trennung nur in geringer Menge) eine bei 232°—235° schmelzende Naphtocinchoninsäure beobachtet, die unzweifelhaft in reinem Zustande mit der des Allo-Lemonals identisch ist.

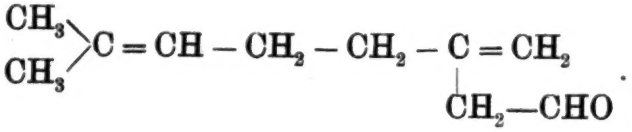
F. Tiemann[3]) hat ferner auf einem auch von mir schon versuchten Wege einen Aldehyd „Citral b“ erhalten, den er aber bisher nur durch sein bei 171° schmelzendes Semicarbazon characterisirt hat.

Sowohl die Abscheidungsweise, als auch das Semicarbazon sprechen mit aller Sicherheit dafür, dass Tiemann's „Citral b“, sobald es absolut rein ist, mit absolut reinem Allo-Lemonal identisch ist.

Damit ist aber auch die Existenz des dritten Lemongrasölaldehyds, Allo-Lemonal, sicher gestellt und die Trennungs-

[1]) Dies Journ. [2] 58, 109.
[2]) Ber. 31, 3197. [3]) Ber. 32, 119, 120.

methode mit Natriumbisulfit auch auf diesen Aldehyd als anwendbar characterisirt, wenn auch noch nicht alle Bedingungen für dieselbe bekannt sind. Dass man über die Konstitution dieses Aldehyds bei den obwaltenden Schwierigkeiten noch nichts sicheres aussagen kann, dürfte nicht Wunder nehmen. Vielleicht lässt sich folgende der Itaconsäure nachgebildete Formel einstweilen den weiteren Untersuchungen zu Grunde legen:



Beweise für oder gegen diese Formel hat man jedoch zur Zeit noch nicht.

Es mag noch angeführt werden, dass mit Soda aus der normalen Bisulfitverbindung dargestelltes Geranial kein Allo-Lemonal enthalten kann. Sucht man dagegen das Geranial mit NaOH abzuscheiden, so erhält man stets ein Gemenge von Citriodoral und Geranial und ausserdem auch noch von Allo-Lemonal.

Stellt man dagegen das Citriodoral nach meinen Angaben dar, so ist es frei von Allo-Lemonal. Letzteres findet sich dagegen in reichlichen Mengen in den Rückständen von der Citriodoral-Darstellung.

Das Allo-Lemonal bildet nämlich ebenfalls eine labile, mit NaOH spaltbare Sulfonsäure, welche aber schwieriger entsteht als die ihr ähnliche des Citriodorals. Ein derartiges Verhalten lässt sich immerhin mit obiger, noch nicht bewiesener Formel sehr wohl in Einklang bringen.

Tiemann hat ausser einer Trennungsmethode noch das bei 171° schmelzende Semicarbazon und die um 80° schmelzende Cyanessigsäure-Verbindung zur Charakterisirung angegeben.

Interessant ist jedenfalls das Verhalten des Allo-Lemonals bei der Kondensation mit Aceton. Da das mit NaOH aus der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung abgeschiedene Aldehydgemisch, wie schon öfter konstatirt, aus Geranial, Citriodoral- und auch Allo-Lemonal besteht, da ferner auch das natür-

liche Lemongrasöl neben viel Citriodoral nur noch das Allo-Lemonal als Aldehyd enthält, so ist es einleuchtend, dass nach Tiemann das ebenfalls noch citriodoralhaltige Allo-Lemonal sich bei der Kondensation ähnlich wie obige Aldehydgemische verhält.

Es giebt jedenfalls in reinem Zustande ein ganz anderes Acetonkondensationsproduct, als das mit Soda aus der normalen Bisulfitverbindung erhaltene reine, einheitliche Geranial. Diese Thatsache wird auch von Herrn Tiemann[1]) anerkannt.

Ueber die quantitativen Mengenverhältnisse des Allo-Lemonals im Lemongrasöl lässt sich nicht viel sagen, da eine absolute Trennungsmethode bisher noch fehlt.

Auf Grund meiner in diesem Journale publicirten Versuche und auf Grund obiger Auseinandersetzungen muss ich auch heute noch die Existenz dreier Lemongrasölaldehyde und die Möglichkeit, dieselben mittelst geeigneter Bisulfitlösungen aus Lemongrasöl darzustellen, vollkommen aufrecht erhalten. Auf die weiteren Irrthümer des Herrn Tiemann, namentlich betreffs der Acetonkondensationsproducte und der daraus entstehenden Veilchenketone, werde ich in einer folgenden Abhandlung noch zurückkommen.

Hamburg, den 28. April 1899, Laboratorium von Fr. Fritzsche & Co.

[1]) Ber. 32. 121.

Ueber Allenkohlenwasserstoffe;

von

Wl. Ipatiew.

Die Allenkohlenwasserstoffe sind durch zwei Doppelbindungen an benachbarten Kohlenstoffatomen charakterisirt. Das erste Glied der Reihe dieser Kohlenwasserstoffe ist das Allen, $CH_2 = C = CH_2$, aus welchem sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Alkylradicale monosubstitutirte, symmetrisch und unsymmetrisch bisubstituirte, trisubstituirte und tetrasubstituirte Allenkohlenwasserstoffe ableiten lassen.

Nicht alle diese Formen des Allens haben gegenwärtig ihre Vertreter. Bis jetzt sind keine symmetrisch bisubstituirten Allene bekannt und bei den üblichen Darstellungsweisen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ist ihre Bildung auch schwer zu erwarten, wenn man die herrschenden Ansichten über die Stabilität der Kohlenwasserstoffmoleküle berücksichtigt.[1])

Von den tetrasubstituirten Allenen ist nur das von Henry aus Isobutylen dargestellte Tetramethylallen bekannt. Aber der Mangel jeglicher Beweise seiner Constitution und ein misslungener Versuch, dasselbe nach Henry's Vorschrift darzustellen[2]), lassen seine Allenconstitution zweifelhaft erscheinen.

Beim Beginne der vorliegenden Untersuchung waren ausser dem Allen nur zwei Kohlenwasserstoffe von gleichem Typus bekannt: das Methylallen und das asymmetrische Dimethylallen, welches ich im Weiteren gem-Dimethylallen nennen werde, um nach A. Baeyer[3]), dadurch zu zeigen, dass beide Alkyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen war nur das gem-Dimethylallen so weit untersucht, dass man seiner Constitution gewiss sein konnte.

Die Constitution der Allenkohlenwasserstoffe wurde bis

---

[1]) Al. Faworsky, Ueber Isomerisationserscheinungen etc. Dissertation (russisch).

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 29, 77.

[3]) Ber. 31, 2068.

jetzt nur auf Grund ihrer Darstellungsweise beurtheilt, und es gab keine Reactionen, welche für die Anwesenheit zweier Doppelbindungen an benachbarten Kohlenstoffatomen beweisend und charakteristisch wären. Man hatte Reactionen, welche die Möglichkeit gaben, Allen von monosubstituirten Acetylenen und zuweilen auch von Diäthylenkohlenwasserstoffen zu unterscheiden, aber man stiess auf bedeutende Schwierigkeiten, wenn man dieselben von bisubstituirten Acetylenen unterscheiden wollte. Ebenso war es eine sehr schwere Aufgabe, über den Typus eines Allenkohlenwasserstoffes zu entscheiden, ob wir z. B. ein bisubstituirtes oder ein trisubstituirtes Allen vor uns haben.

Was die Darstellungsweisen der Allenkohlenwasserstoffe betrifft, so sind dieselben höchst complicirt, denn die Bereitung ihres Ausgangsmaterials ist sehr mühevoll; um eine grössere Menge Kohlenwasserstoff zur Untersuchung zu haben, mussten wir nach einem bequemeren Material, dessen Beschaffung mit weniger Schwierigkeiten verbunden wäre, suchen.

Eine nähere Untersuchung der Eigenschaften der Allenkohlenwasserstoffe war folglich von einigem Interesse, und wie aus dem Nachfolgenden zu ersehen ist, werden die Eigenschaften derselben und ihre Unterschiede von anderen Kohlenwasserstoffen mehr oder weniger aufgeklärt durch die von uns beobachteten Umwandlungen.

Die Darstellung von Allenkohlenwasserstoffen.

Zur Darstellung von bisubstituirten und trisubstituirten Allenen dienten bis jetzt tertiäre Alkohole, welche, wie meine Untersuchungen gezeigt haben, mit Brom die erforderlichen Dibromide gaben, und letztere gehen mit alkoholischer Kalilauge in die betreffenden Kohlenwasserstoffe über. Die Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden tertiären Alkohole ist aber, wie bekannt, mit grossen Unkosten und viel Zeitverlust verbunden.

Diese Schwierigkeiten werden bedeutend verringert, wenn man zur Synthese von gem-bisubstituirten Allenen von gem-bisubstituirten Ketonen ausgeht, die letzteren aber durch Zersetzung von bisubstituirten Acetessigsäureestern bereitet, welche ihrerseits nicht schwer darzustellen sind.

Durch Verseifung von einem bisubstituirten Acetessigsäureester mittelst Aetzbaryt oder schwacher alkoholischer Kalilösung entsteht, wie bekannt, ein bisubstituirtes Keton, das mit Phosphorpentachlorid das entsprechende Bichlorid giebt und durch nachfolgendes Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilauge das gem-bisubstituirte Allen bildet.

Diese Umwandlungen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

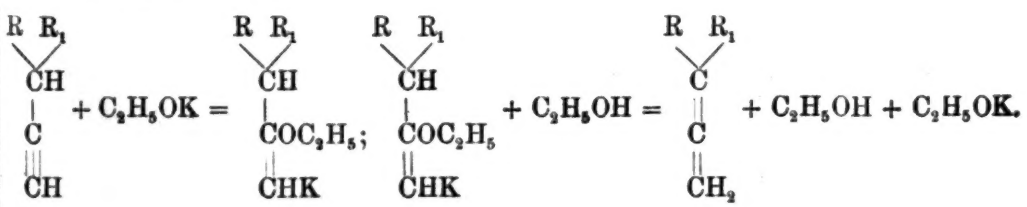
(1) $CH_3 - CO - CRR_1 - COOR + H_2O = CH_3 - CO - CHRR_1 + CO_2 + ROH;$

(2) $CH_3 - CO - CHRR_1 + PCl_5 = CH_3 - CCl_2 - CHRR_1 + POCl_3;$

(3) $CH_3 - CCl_2 - CHRR_1 + 2C_2H_5OK = 2KCl + CH_2 = C = CRR_1 + 2C_2H_5OH.$

Letztere Reaction — die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Ketonchloride — ist von Faworsky untersucht worden[1]) und kann je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung von weingeistigem Alkali stattfindet, verschiedene Produkte geben.

Bei einer Temperatur unter 140° entsteht nach seinen Angaben hauptsächlich ein monosubstituirtes Acetylen, d. h. die beiden Chloratome führen zwei Wasserstoffatome aus dem Methylradical mit sich weg; wenn aber die Temperatur zwischen 140° und 170° beträgt, so muss ein gem-substituirtes Allen gebildet werden, als Produkt einer Isomerisation des ursprünglich gebildeten monosubstituirten Acetylens, was unter Einfluss des weingeistigen Alkalis nach dem folgenden Schema vor sich geht:



Beim Einhalten einer entsprechenden Temperatur war folglich die Bildung eines bisubstituirten Allens zu erwarten,

[1]) Zur Frage über den Mechanismus der Isomerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Dissertation (russisch), S. 49.

wobei man aber noch Folgendes berücksichtigen muss: Die Bildung von gem-bisubstituirten Allenen durch Isomerisation monosubstituirter Acetylene geht überhaupt schwerer vor sich, als die Isomerisation beim Bereiten von bisubstituirten Acetylenen, und zudem um so schwerer, je grösser das Molekulargewicht der betreffenden Kohlenwasserstoffe ist; andererseits haben Allene die Fähigkeit, sich bei höheren Temperaturen zu condensiren. Deshalb war es zu befürchten, dass wir statt des erwarteten Allens ein monosubstituirtes Acetylen erhielten oder bei zu hoher Temperatur sehr wenig Allen und viel Condensationsprodukte. Da ausserdem bis jetzt kein einziges gem-bisubstituirtes Allen aus Ketondichloriden dargestellt wurde, so konnte man nicht mit Sicherheit auf eine gute Ausbeute rechnen.

Diese Befürchtungen waren jedoch unnöthig, denn der Versuch bestätigte die Richtigkeit des oben gegebenen Schemas der Bildung von gem-bisubstituirten Allenen; bei einer Temperatur zwischen 150° und 170° und einer Reactionsdauer von 12 bis 16 Stunden geben Ketondichloride mit weingeistigem Alkali reine Allene und in solcher Ausbeute, dass diese Darstellungsweise nur empfohlen werden kann.

In meiner Arbeit „Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylen- und Allenkohlenwasserstoffe“[1]) habe ich eine Methode ausgearbeitet, um bisubstituirte Acetylene von Allenkohlenwasserstoffen durch Addition von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung — auf Grund eines verschiedenen Verhaltens der Additionsprodukte zu Kaliumcarbonatlösung — zu unterscheiden. So z. B. gab die Addition von Bromwasserstoff zu dem gem-Dimethylallen das β-gem-Dimethyltrimethylendibromid, $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br$, welches durch 10procent. Kaliumcarbonatlösung in gem-Dimethyltrimethylenglykol übergeht. Bei bisubstituirten Acetylenen werden solche Produkte nicht erhalten.

Eine weitere Untersuchung mit verschiedenen Bromiden aus anderen Allenkohlenwasserstoffen zeigte aber, dass die Reaction der wässrigen Kaliumcarbonatlösung, sehr bequem in einzelnen Fällen gute, in anderen Fällen negative Resultate giebt,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 145.

denn es entsteht zuweilen gar kein Glykol, oder die Reactionsprodukte sind zu complicirt und zu wenig charakteristisch, um Schlüsse auf die Constitution der Bromide daraus ziehen zu können.

Um daher die Constitution der Dihydrobromide festzustellen, welche durch Addition von zwei Molekülen Bromwasserstoff zu Allenkohlenwasserstoffen entstehen, untersuchte ich ihr Verhalten zu alkoholischer Kalilösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Wie bekannt, geben unter diesen Bedingungen Bromide mit Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen ein ungesättigtes Bromid mit dem Bromatom an der Doppelbindung, und dieses Bromid wird von alkoholischer Kalilauge und bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren angegriffen.

Es war nun vorauszusehen, dass alle Dibromide, deren Bromatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen liegen, sich zu alkoholischer Kalilösung bei Wasserbad-Temperatur anders verhalten werden, denn nach Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff, gleichviel wie dieselbe auch vor sich ging, kann das zweite Bromatom in keinem Falle an der Doppelbindung sich finden und kann sich folglich der weiteren Einwirkung der Kalilösung nicht entziehen, wobei also entweder unter Abspaltung des zweiten Moleküls Bromwasserstoff ein Kohlenwasserstoff entstehen muss, oder das Bromatom durch eine Aethoxylgruppe, unter Bildung eines ungesättigten Aethers, ersetzt wird. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen, und die entstehenden Produkte erwiesen sich so charakteristisch, dass sie ein Urtheil über die Constitution der Ausgangsbromide ermöglichten.

Was die andere Frage betrifft, welchen Zusammenhang die Constitution des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs mit der Formel des erhaltenen Dihydrobromids hat, so kann dieselbe nur zum Theil beantwortet werden, da die Addition und die Abspaltung von Halogenwasserstoffen keiner allgemeinen Regel folgen.

Wie aber aus dem Folgenden zu ersehen sein wird, ist die Constitution der Dihydrobromide, welche aus Allenkohlenwasserstoffen entstehen, dessenungeachtet im Zusammenhange mit anderen Reactionen von grosser Bedeutung zur Lösung

Frage über die Constitution der Kohlenwasserstoffe und ermöglicht dieselbe vollkommen zu entscheiden.

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das β-gem-Dimethyltrimethylendibromid.

Das β-gem-Dimethyltrimethylendibromid wird durch Addition zweier Moleküle Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung zu dem gem-Dimethylallen erhalten. Dasselbe Bromid entsteht auch durch Addition von Bromwasserstoff zum Isopren. Alkoholische Kalilösung giebt damit im Kolben mit Rückflusskühler einen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 32°—33°, welcher bei näherer Untersuchung als das Methyldivinyl erkannt wurde.[1]) Ausserdem wird dabei noch ein anderes, bei 120°—122° siedendes Produkt erhalten, aber ehe ich zu dieser Untersuchung übergehe, erlaube ich mir eine kurze Bemerkung über die Constitution des Isoprens, dessen Hauptbestandtheil auf Grund meiner Arbeiten das Methyldivinyl ist, zu machen.

Kurz nachdem meine Arbeit über die Synthese des Isoprens schon veröffentlicht war, erschien eine Untersuchung Euler's über das Isopren[2]), welche die von mir ermittelte Constitution bestätigte. Ich führe diese Arbeit hier an, um zu zeigen, dass der von Euler gebrachte Beweis der Constitution ohne meine Angaben kaum genügen würde. Euler hat nämlich durch Zersetzung der Base $C_5H_9N(CH_3)_3J$ mit festem Aetzkali einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 erhalten, dem er die Structurformel $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C - CH = CH_2$ giebt, denn aus der Base $C_4H_7N(CH_3)_3J$ wurde unter denselben Bedingungen ein Kohlenwasserstoff C_4H_6 erhalten, welcher Crotonylen (Butin oder Erythren) genannt wurde und die Structurformel des Divinyls $CH_2 = CH - CH = CH_2$ hatte. Zur Bestätigung seiner Auffassung der Structur des Kohlenwasserstoffs C_5H_8 behandelte er denselben mit unterchloriger Säure, erhielt dasselbe krystallinische Produkt, welches Mokiewsky aus Isopren erhalten hatte, schliesst daraus ihre auf Identität und giebt seinem Kohlenwasserstoff die Structur eines Methyldivinyls. Die Arbeit

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 4.
[2]) Ber. 30, 990.

von Euler ist in der That für die Identität beider Kohlenwasserstoffe beweisend; aber mit Gewissheit zu behaupten, dass dieselben die Constitution des unsymmetrischen Methyldivinyls haben, ist meiner Ansicht nach etwas gewagt. Weder die Addition von unterchloriger Säure, noch die von Bromwasserstoff haben uns die Constitution des Isoprens endgültig aufgeklärt und bewiesen, dass es eine offene Kohlenstoffatomkette habe, und nur seine Synthese aus β-gem-Dimethyltrimethylendibromid, erhalten aus Dimethylallen, erlaubt uns, ihm die Constitution des unsymmetrischen Methyldivinyls mit voller Gewissheit zuzuschreiben.

Untersuchung des zweiten Produktes der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf β-gem-Dimethyltrimethylendibromid.

Die Fraction 120°—122°, welche das Hauptprodukt der Einwirkung von weingeistigem Alkali bildet, ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, hat einen starken ätherischen Geruch und bleibt beim Aufbewahren unverändert. Sie ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Metallisches Kalium oder Natrium scheiden daraus keinen Wasserstoff aus, mit Phosphorpentachlorid bildet sich kein Chlorwasserstoff, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren findet keine Veränderung statt. Brom wird von der Flüssigkeit energisch entfärbt und ein Bromid dabei gebildet, welches sich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt; Kaliumpermanganatlösung wird momentan entfärbt.

Diese Reactionen liessen in der erhaltenen Substanz einen ungesättigten Aether vermuthen, aber die Verbrennung gab keine mit der Theorie stimmenden Zahlen, denn die Substanz enthielt eine ganz geringe Menge Brom, zu dessen Entfernung sie 3—4 Stunden lang bei 130°—140° mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden musste. Mit Wasserdampf behandelt, gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, enthielt sie nun keine Spur Brom und ging bei der Destillation beinahe vollständig bei 120,5°—121,5° über. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2612 Grm. Subst. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7080 Grm. CO_2 und 0,29039 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{14}O$:
C = 73,88 %	73,68 %
H = 12,28 „	12,34 „
O = 14,84 „	14,98 „.

Die Bestimmung des spec. Gew. bei 0° gab:

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,6942 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,8079.

Um die Natur dieses Produktes zu bestimmen, wurde sein Verhalten zu 2procent. Schwefelsäure und zu Bromwasserstoff untersucht.

Beim Erhitzen mit 2procent. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren während 6 Stunden bei 150°—160° findet nur eine geringe Volumenverminderung statt; das aus dem Röhreninhalt mit Wasserdampf erhaltene Destillat gab mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung einen Silberspiegel. Das ganze Destillat wurde nun bei schwachem Erwärmen mit frischgefälltem Silberoxyd bearbeitet, und der dabei unoxydirte Antheil mit Wasserdampf abdestillirt. Dieses letztere Destillat bestand grösstentheils aus unverändert gebliebenem Aether.

Die vom Silberoxyd abfiltrirte Silbersalzlösung wurde concentrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die Quantität des auf diese Weise erhaltenen Silbersalzes war jedoch leider ungenügend zur Analyse.

Trotz dieses nicht ganz befriedigenden Resultats giebt doch die Reaction mit Schwefelsäure einige Andeutungen über die Natur des Aethers. Bekanntlich zerfallen ungesättigte Aether sehr schwer in die entsprechenden Alkohole, andererseits isomerisiren sich ungesättigte Alkohole, wie die Arbeiten von Scheschukow gezeigt haben, leicht zu Aldehyden. In unserem Falle haben wir also:

(1) $$(CH_3)_2C{=}CH-CH_2-O-C_2H_5+H_2O = (CH_3)_2C{=}CH-CH_2OH+C_2H_5OH;$$

(2) $$(CH_3)_2C{=}CH-CH_2OH = (CH_3)_2CH-CH_2-COH.$$

Die Bearbeitung mit rauchender Bromwasserstoffsäure wurde in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen, welche wäh-

rend 3—4 Stunden auf 120°—130° erhitzt wurden; der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasserdampf abdestillirt, das abgeschiedene schwere Oel mit Chlorcalcium getrocknet und mit einem Dephtlegmator rectificirt, wobei zwei Fractionen, 38° bis 40° und 175°—180°, abgeschieden werden konnten.

Die Fraction 38°—40° bestand, wie es sich bei näherer Untersuchung erwies, aus Aethylbromid, die zweite Fraction aus gem-Dimethyltrimethylendibromid. Die erhaltenen Produkte lassen keinen Zweifel darüber, dass die fragliche Substanz gem-Dimethylallyläthyläther ist, welcher beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure nach folgender Gleichung zerfällt:

$$(CH_3)_2C{=}CH - CH_2 - O - C_2H_5 + 3\,HBr$$
$$= (CH_3)_2CBr - CH_2 - CH_2Br + C_2H_5Br + H_2O.$$

Die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf gem-Dimethyltrimethylendibromid geht folglich in zwei Richtungen vor sich: es werden entweder 2 Mol. Bromwasserstoff unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes abgespalten, oder nur das eine von den beiden Bromatomen wird in Form von Bromwasserstoff frei, während das andere Bromatom gegen eine Aethoxylgruppe, unter Bildung eines ungesättigten Aethers, ausgetauscht wird:

$$(CH_3)_2CBr - CH_2 - CH_2Br - HBr = (CH_3)_2C{=}CH - CH_2Br;$$
$$(CH_3)_2C{=}CH - CH_2Hr + C_2H_5OK$$
$$= (CH_3)_2C{=}CH - CH_2 - O - C_2H_5 + BrK.$$

Der entstehende gemischte ungesättigte Aether kann jedoch zwei verschiedene Structuren haben, je nach der Richtung, in welcher die Abspaltung des Bromwasserstoffs vor sich geht, d. h. seine Constitution kann durch folgende beide Formeln ausgedrückt werden:

(1) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH_2 - O - C_2H_5$ und

(2) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - O - C_2Hr.$

Die Lösung der Frage, welche von diesen beiden Formeln dem erhaltenen Aether zukommt, erschien ziemlich schwer, da wir keine bequemen Methoden hatten, in jedem gegebenen

Falle den Charakter der Doppelbindung in einer organischen Verbindung zu bestimmen.

Wie aber in einer der folgenden Abhandlungen gezeigt werden wird, müssen wir auf Grund der daselbst beschriebenen Versuche dem Aether die erste der beiden Structurformeln geben und können folglich constatiren, dass bei der Bildung des Aethers aus dem β-gem-Dimethyltrimethylendibromid die Abspaltung des Bromwasserstoffs normal erfolgt.

Synthese des gem-Diäthylallens und Einwirkung von weingeistigem Alkali auf β-gem-Diäthyltrimethylendibromid.

Als Ausgangsmaterial diente von Kahlbaum gelieferter Diäthylacetessigester. Um ihn von beigemengtem Monoäthylacetessigester zu befreien, wurde er mit einer schwachen wässrigen Aetzkalilösung erwärmt, von welcher nur der Monoäthylacetessigester zersetzt wird. Der auf übliche Weise ausgeschiedene Diäthylacetessigester wurde mit einem Dephlegmator rectificirt und siedete bei 210°—212°.

Um ihn in Diäthylaceton überzuführen, wurde er in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben entweder durch 10-stündige Einwirkung von einer 15procent. alkoholischen Aetzkalilösung oder mittels Aetzbaryt zersetzt. In beiden Fällen sind die Ausbeuten an Keton beinahe dieselben. Das mit Wasserdampf abdestillirte und mit einer concentrirten Kochsalzlösung abgeschiedene Keton wurde mit Potasche getrocknet und mit einem Dephlegmator destillirt. Es wurden 142 Grm. bei 135°—139° siedendes Keton erhalten.

Diese ganze Menge wurde tropfenweise zu abgewogenem Phosphorpentachlorid, unter Abkühlung mit Schneewasser, zugegossen. Das ausgeschiedene Produkt bestand aus einem Gemenge zweier Chloride:

$$(C_2H_5)_2CH - CCl_2 - CH_3 \quad \text{und} \quad (C_2H_5)_2CH - CCl{=}CH_2,$$

von denen das ungesättigte vorwaltet. Im Ganzen wurden 140 Grm. Chloride, die unter Druck von 30 Mm. zwischen 50° und 80° übergingen, erhalten.

Die ganze Menge der auf diese Weise gewonnenen Chloride des Diäthylacetons wurde in 16 zugeschmolzenen Röhren

mit concentrirtem weingeistigem Alkali während 16 Stunden auf 150°—160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in Eiswasser gegossen und mit Wasserdampf abdestillirt. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde, um ihn vom Alkohol zu befreien, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit einem Dephlegmator rectificirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	94°— 96° . . .	6 Grm.
2.	96°— 98° . . .	32 „
3.	98°—102° . . .	9 „
4.	102°—140° . . .	16 „ .

Die zweite Fraction wurde analysirt.

0,1455 Grm. Subst. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4668 Grm. CO_2 und 0,1680 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für C_7H_{12}:
C = 87,42 %	87,50 %
H = 12,85 „	12,50 „.

Das specifische Gewicht wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	18,6355 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,7475.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem an Dimethylallen erinnerndem Geruch. Er giebt weder mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen, noch mit Béhal's Reagens (gesättigte Lösung von Silbernitrat in 95procent. Alkohol) Niederschläge und kann folglich nur ein Kohlenwasserstoff vom Typus des Allens sein — natürlich ein gem-Diäthylallen, welches nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$(C_2H_5)_2CH - CCl_2 - CH_3 - 2\,HCl = (C_2H_5)_2C{=}C{=}CH_2.$$

Auf Grund der Regelmässigkeit, welche von Faworsky[1]) bei diesen Reactionen beobachtet wurde, müssen wir annehmen, dass zuerst ein monosubstituirtes Acetylen mit einem secundären Alkylradical entsteht und dasselbe darauf durch das alkoholische Alkali zu einem bisubstituirten Allen isomerisirt wird:

[1]) Al. Faworsky, Zur Frage über Isomerisationserscheinungen etc.

$$(C_2H_5)_2CH - CCl_2 - CH_3 - 2\,HCl = (C_2H_5)_2CH - C \equiv CH;$$

$$(C_2H_5)_2CH - C \equiv CH + C_2H_5OK = (C_2H_5)_2CH - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ CHK \end{cases};$$

$$(C_2H_5)_2CH - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ CHK \end{cases} + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2C{=}C{=}CH_2 + C_2H_5OH + C_2H_5.OK.$$

Die erste Fraction bestand, wie eine specielle Untersuchung gezeigt hatte, aus demselben Kohlenwasserstoff, die dritte enthielt ein wenig Chlor und die letzte Fraction bestand aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und unverändertem ungesättigten Chlorid des Diäthylacetons.

Um die angenommene Structur des erhaltenen, bei 96°—98° siedenden Kohlenwasserstoffs zu beweisen, wurde er, unter Abkühlung mit Eiswasser, mit einer 45 procent. essigsauren Bromwasserstofflösung behandelt. Das Reactionsproduct wurde nach zweistündigem und sorgfältigem Umschütteln[1]) mit Wasser zersetzt, das abgeschiedene schwere, ölige Bromid mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter einem Druck von 16 Mm. der Destillation unterworfen, wobei folgende 2 Fractionen gesammelt wurden:

1.	50°—109° . . .	15 Grm.
2.	109°—110° . . .	35 „ .

Die 1. Fraction wurde nochmals destillirt und gab bei einem Druck von 10 Mm. eine Fraction vom Siedpunkte 50°—53°, welche unter gewöhnlichem Druck bei 152°—154° beinahe unzersetzt siedete und sich als ein ungesättigtes Bromid $C_7H_{12}HBr$ erwies. Sein spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	16,8850	Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	17,8862	„
„ „ „ mit der Substanz bei 0°	18,0943	„
Spec. Gewicht bei 0°	1,2079	„ .

Dieses ungesättigte Bromid ist in Wasser unlöslich und bleibt bei 14-stündigem Erwärmen mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung ohne Veränderung, ein Beweis, dass das Brom-

[1]) Das sorgfältige Umschütteln ist nothwendig, um eine grössere Ausbeute an Dihydrobromid zu erhalten.

atom nicht mit dem tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Aetzkalilösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird zum Theil der Ausgangskohlenwasserstoff, zum Theil ein ungesättigter Aether gebildet. Dieses Verhalten zu alkoholischer Kalilauge zeigt deutlich, dass das Bromatom nicht an der Doppelbindung liegt, denn ungesättigte Bromide mit dem Bromatom an der Doppelbindung werden unter diesen Bedingungen von alkoholischem Alkali nicht angegriffen. Um dies zu bestätigen, wurde aus dem Dibromid $(C_2H_5)_2CBr-CHBr-CH_3$, welches seinerseits durch Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol erhalten war, das bei 156°—158° siedende Bromid $(C_2H_5)_2C=CBr-CH_3$, mit dem spec. Gew. 1,1933, dargestellt und mehrere Stunden lang mit alkoholischem Alkali in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, blieb aber dabei völlig unverändert.

Das bei 152°—154° siedende ungesättigte Bromid muss also die Constitution: $(C_2H_5)_2C=CH-CH_2Br$ haben.

In der zweiten Fraction, 109°—110°, wurde der Bromgehalt bestimmt:

0,5680 Grm. gaben 0,8186 Grm. AgBr, entsprechend 0,3483 Grm. oder 61,32 % Br; berechnet für $C_7H_{14}Br_2$: 62,01 % Br.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	16,8850	Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	17,8862	„
„ „ „ mit der Substanz bei 0°	18,4649	„
Spec. Gewicht bei 0°	1,5799	„ .

Die Fraction besteht also aus Heptylenbromid, welches durch Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff zum Diäthylallen entstanden ist. Analog den Reactionen von Dimethylallen, kann seine Bildung durch die Gleichung:

$$(C_2H_5)_2C=C=CH_2+2HBr=(C_2H_5)_2CBr-CH_2-CH_2Br$$

ausgedrückt werden und es muss folglich die Constitution des β-gem-Diäthyltrimethylenbromids haben, was auch durch sein Verhalten zu alkoholischem Kali (in einem Kolben mit Rückflusskühler) bestätigt wird.

Zu einer auf dem Wasserbade erhitzten Lösung von 30 Grm. Aetzkali in 55 Grm. 90 procent. Alkohols wurden tropfenweise 20 Grm. β-gem-Diäthyltrimethylendibromid zugegeben. Die

Reaction dauerte etwa $2^1/_2$ Stunden, worauf das Reactionsproduct mit Wasserdampf abdestillirt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die erhaltenen 7,5 Grm. Producte gaben bei der Destillation folgende drei Fractionen:

1. 92—105°
2. 105—156°
3. 156—158°.

Die erste Fraction ging bei einer zweiten Destillation bei 94°—98° über und hatte die Eigenschaften des Diäthylallens.

Die dritte Fraction, mit dem Siedepunkte 156°—158°, war eine ätherartig riechende Flüssigkeit, zeigte aber nach Beilstein's Reaction noch einen Bromgehalt, und wurde deshalb, zusammen mit der zweiten Fraction, zur Befreiung vom Brom mit alkoholischem Alkali in zugeschmolzenen Röhren während 5—6 Stunden bei 150°—160° erhitzt.

Das auf übliche Weise abgeschiedene Product zeigte keine Spur Brom und siedete grössten Theils bei 156°—158°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2120 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5940 Grm. CO_2 und 0,2424 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{18}O$:
C = 76,41 %	76,05 %
H = 12,67 „	12,70 „
O = 10,92 „	11,25 „.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt:

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,7150 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,8290.

Die bei 156°—158° siedende Substanz ist aber nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften ein ungesättigter gemischter Aether, nämlich der gem-Diäthylallyläthyläther, entstanden aus dem gem-Diäthyltrimethylendibromid nach folgenden Reactionen:

$$(C_2H_5)_2CBr-CH_2-CH_2Br-HBr=(C_2H_5)_2C{=}CH-CH_2Br;$$

$$(C_2H_5)C{=}CH-CH_2Br+C_2H_5OK$$

$$=(C_2H_5)_2C{=}CH-CH_2-O-C_2H_5+BrK.$$

Ausser diesem ungesättigten Aether, welcher als Hauptproduct auftritt, bildet sich, wie erwähnt, noch eine geringe Menge Kohlenwasserstoff (in diesem Falle ursprüngliches Diäthylallen) durch Abscheidung zweier Moleküle Bromwasserstoff aus dem gem-Diäthyltrimethylendibromid.

Synthese des gem-Methyläthylallens und Einwirkung von alkoholischem Alkali auf β-gem-Methyläthyltrimethylendibromid.

Die Synthese des gem-Methyläthylallens ist in Gemeinschaft mit A. P. Kurdjumow ausgeführt worden. Als Ausgangsmaterial diente uns Methyläthylacetessigester, welcher aus Acetessigester durch succesive Einführung der Radikale Aethyl und Methyl dargestellt war.

Der Methyläthylacetessigester wurde während 9 Stunden mit 10procent. alkoholicher Aetzkalilösung verseift; das auf übliche Weise abgeschiedene Methyläthylaceton siedete nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat grösstentheils zwischen 115°—120°. Es wurden im Ganzen 170 Grm. eines solchen Products erhalten und mit Phosphorpentachlorid bearbeitet. Das ausgeschiedene Ketonchlorür, mit Chlorcalcium getrocknet, siedete unter einem Druck von 23 Mm. zum grössten Theile bei 35°—45°. Seine Ausbeute betrug 180 Grm.

Die ganze Menge des Chlorürs wurde mit concentrirtem alkoholischen Alkali in einem Luftbad bei 140°—170° während 16 Stunden erhitzt, der Röhreninhalt in Eiswasser gegossen und das Reactionsproduct mit Wasserdampf abdestillirt. Die erhaltenen 95 Grm. Rohproduct gaben bei der Rectification mit einem Dephlegmator folgende Resultate:

1.	69°— 80°	55 Grm.
2.	80°—120°	40 Grm.

Die erste Fraction siedete nach zwei Rectificationen hauptsächlich bei 70°—71° und wurde der Analyse unterworfen.

1. 0,3072 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,9814 Grm. CO_2 und 0,3504 Grm. H_2O.

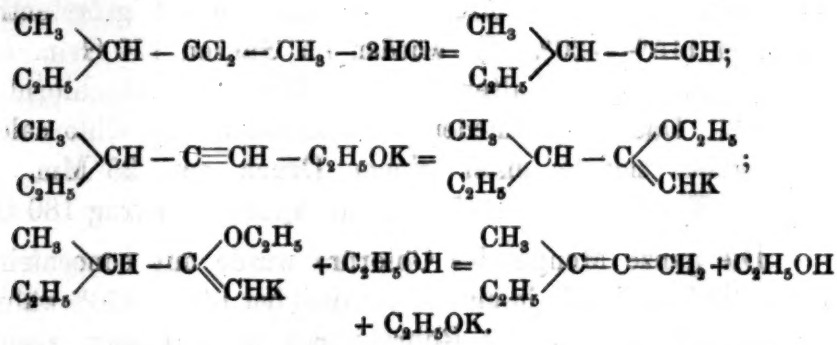
2. 0,2710 Grm. gaben 0,8690 Grm. CO_2 und 0,3112 Grm. H_2O.

Gefunden: I	II	Berechnet für C_6H_{10}:
C = 87,14 %	87,45 %	87,8 %
H = 12,67 „	12,73 „	12,2 „.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt:

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,6180 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,7310.

Der Kohlenwasserstoff ist eine stark lichtbrechende, durchsichtige, nach Allenkohlenwasserstoffen riechende Flüssigkeit; mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung und dem Reagens von Béhal giebt er einen unbedeutenden Niederschlag, was auf die Anwesenheit von monosubstituirtem Acetylen deutet. Eine weitere Untersuchung zeigte jedoch, dass die Beimischung von monosubstituirtem Acetylen[1]) höchst gering ist und dass der bei 70°—71° siedende Kohlenwasserstoff beinahe ausschliesslich aus gem-Methyläthylallen besteht, gebildet durch folgende Reactionen:



Zur Bestätigung dieser Constitution wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff mit einer 45procent. essigsauren Bromwasserstofflösung behandelt. Die erhaltenen 75 Grm. Bromüre gaben bei der Destillation unter einem Druck von 16 Mm. folgende Fractionen:

1. 35°—90° . . . . . 30 Grm.
2. 90°—94° . . . . . 10 Grm.
3. 94°—96° . . . . . 53 Grm.

---

[1]) Specielle Versuche zeigten, dass bei Darstellung von Methyläthylallen, wie hoch man auch die Temperatur steigert, es unmöglich ist, das Produkt vollkommen frei von monosubstituirtem Acetylen zu erhalten.

Für die dritte Fraction, welche, wie ersichtlich, das Hauptproduct der Reaction bildet, wurde der Bromgehalt und das spec. Gew. bestimmt.

0,6020 Grm. Subst. gaben 0,9198 Grm. AgBr, entsprechend 0,3914 Grm. oder 65,02 % Br; die Formel $C_6H_{12}Br_2$ verlangt 65,56 % Br.

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	18,5230 „
Spec. Gewicht bei 0°		1,6360.

Die bei 94°—96° siedende Substanz ist folglich ein Hexylenbromid, welches durch Addition von zwei Molekülen Bromwasserstoff zum gem-Methyläthylallen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C=CH_2 + 2HBr = \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CH_2 - CH_2Br$$

enstanden ist und ein β-gem-Methyläthyltrimethylendibromid sein muss. Zur Begründung seiner Constitution wurde es in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit alkoholischem Alkali behandelt.

Auf 22 Grm. Bromid wurden 30 Grm. Aetzkali und 50 Grm. 90procent. Alkohol genommen. Das Bromid wurde zur siedenden Kalilösung tropfenweise zugegeben; die Reaction dauerte gegen 3 Stunden. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und die erhaltenen 8 Grm. Substanz mit einem Dephlegmator rectificirt, wobei folgende Fractionen gesammelt wurden:

1. 70°— 90°
2. 90°—140°
3. 140°—143°.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs. Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus dem Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, der bei einer nochmaligen Destillation den Siedepunkt 72°—74° hatte. Er liess sich mit 2 Mol. Bromwasserstoff verbinden, gab dabei das ursprüngliche β-gem-Methyläthyltrimethylendibromid und hatte folglich zwei Doppelbindungen. Wenn man aber die Möglichkeit einer Abspaltung von Bromwasserstoff in zwei Richtungen berücksichtigt, hat man zwischen zwei Structurformel zu entscheiden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}CH_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{-}CH{=}CH_2,$$

d. h. der Kohlenwasserstoff kann das ursprüngliche Methyläthylallen oder das Aethyldivinyl von der Reihe der Diäthylenkohlenwasserstoffe sein.

Um diese Frage zu entscheiden, benutzten wir die Reaction der unterchlorigen Säure, welche mit Diäthylenkohlenwasserstoffen characteristische Dichlorhydrine bildet.

Das auf übliche Weise dargestellte und ausgeschiedene Additionsproduct bestand aus einer äusserst dicken Flüssigkeit, welche sich mit Mühe aus einem Reagenzrohr ausgiessen liess, bei einem Druck von 20 Mm. im Wasserbade nicht destillirte und einen dem Dichlorhydrin aus Methyldivinyl ähnlichen Geruch hatte. In dem Rohproducte wurde der Chlorgehalt bestimmt.

0,5206 Grm. Subst. gaben 0,8422 Grm. AgCl, entsprechend 0,2083 Grm. oder 40,0 % Cl; für $C_6H_{10}2HClO$ wird der Chlorgehalt zu 37,96 % berechnet.

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, beträgt die Differenz im Chlorgehalt nur gegen 2 %, weshalb man auch annehmen kann, dass das Product ein Dichlorhydrin ist und dass dem Kohlenwasserstoff die Structur des Aethyldivinyls zukommt. Zum Theil wird diese Voraussetzung auch dadurch bestätigt, dass, wenn wir einen Kohlenwasserstoff vom Allentypus vor uns hätten, dass Additionsproduct der unterchlorigen Säure, wie aus früheren Versuchen folgt[1]), ganz andere Eigenschaften haben würde.

Die Untersuchung der dritten, bei 140°—143° siedende Fraction zeigte, dass dieselbe eine geringe Menge Haloïd enthielt, weshalb sie auch, mit der zweiten Fraction vereinigt, mit alkoholischem Alkali während 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 150°—160° erhitzt wurde. Das abgeschiedene Reactionsproduct enthielt keine Spur Chlor und ging bei der Destillation zum grössten Theile bei 141° bis 143° über.

Die Analyse gab folgende Resultate:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 145.

0,1896 Grm. gaben 0,5242 Grm. CO_2 und 0,2152 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}O$:
C = 75,36 %	75,00 %
H = 12,65 „	12,50 „
O = 11,99 „	12,50 „

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt:

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,7068 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,8208.

Nach den Ergebnissen der Analyse und nach ihren Eigenschaften ist diese Substanz ein ungesättigter gemischter Aether, entstanden aus dem β-gem-Methyläthyltrimethylendibromid durch Einwirkung von alkoholischem Alkali nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2-CH_2Br-HBr = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2Br$$

und

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2Br-C_2H_5OK =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2-OC_2H_5+BrK.$$

Es kommt ihm die Constitution des gem-Methyläthylallyläthyläthers zu, unter normaler Abscheidung des Bromwasserstoffs aus dem Dibromid, d. h. das Bromatom hat bei seiner Bildung das Wasserstoffatom aus der Methylengruppe mit sich geführt. Der Beweis dafür wird in einer folgenden Abhandlung über die Reactionen des Nitrosylchlorids gegeben werden.

Die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Trimethyltrimethylendibromid.

Das Trimethyltrimethylendibromid wurde aus Trimethylallen durch Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff erhalten; das dazu benutzte Trimethylallen wurde aus dem ungesättigten Bromür $C_6H_{11}Br$ durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bei 150° dargestellt:

$$(CH_3)_2C{=}CBr-CH_2-CH_3-HBr=(CH_3)_2C{=}C{=}CH-CH_3.$$

Durch Anlagerung von 2 Mol. Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung zum Trimethylallen entsteht das Trimethyltrimethylendibromid $(CH_3)_2CBr-CH_2-CHBr-CH_3$, dessen Konstitution[1]) durch sein Verhalten zu 10procent. Kaliumcarbonatlösung bewiesen wurde. Da aber die Producte der Reaction von alkoholischem Alkali auf das Trimethyltrimethylendibromid bis jetzt nicht eingehend untersucht waren, so suchte ich dieselbe näher kennen zu lernen.

Auf 25 Grm. Bromid wurden 30 Grm. KOH und 50 Grm. 90procent. Alkohol genommen; die Reaction dauerte 8 Stunden lang. Das auf gewöhnliche Weise abgeschiedene Reactionsproduct betrug 8 Grm.; es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation mit einem Dephlegmator unterworfen:

1. 75°— 85°
2. 85°—124°
3. 124°—126°.

Aus der ersten Fraction wurde durch nochmalige Destillation ein bei 74°—78° siedender Kohlenwasserstoff abgeschieden, dessen Constitution jedoch wegen seiner geringen Menge nicht bestimmt werden konnte.

Die dritte, bei 124°—126° siedende Fraction hatte einen ätherischen Geruch und enthielt kein Haloïd; die Analyse gab folgende Resultate:

0,2242 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6150 Grm. CO_2 und 0,2523 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{10}O$:
C = 74,80 %	75,00 %
H = 12,50 „	12,50 „
O = 12,10 „	12,50 „.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	16,6944 „
Spec. Gewicht bei 0°		0,8084.

Die bei 124°—126° siedende Substanz ist folglich nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung ein ungesättigter gemischter secundärer Aether, entstanden nach den Reactionen:

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 145.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2-CHBr-CH_3-BrH$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CHBr-CH_3;$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_3-CHBr-CH_3+C_2H_5OH$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}+BrK.$$

Da das zweite Bromatom mit einem secundären Kohlenstoffatom verbunden ist, wird es sehr leicht gegen eine Aethoxylgruppe ausgetauscht, unter Bildung eines ungesättigten Aethers welcher keine Spur Brom enthält.

Was die endgültige Feststellung der Constitution des Trimethylallyläthyläthers betrifft, so kann zwischen den beiden Formeln

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

nicht mit völliger Bestimmtheit entschieden werden, da die Untersuchung seines Verhaltens gegen Nitrosylchlorid noch nicht zum Abschluss gebracht ist; da aber alle ungesättigten, aus den oben beschriebenen Dibromiden dargestellten Aether eine Doppelbindung zwischen den tertiären und den secundären Kohlenstoffatomen haben, so müssen wir uns auch im letzten Falle nach Analogie zu Gunsten der ersten der gegebenen Formeln aussprechen.

Die nähere Betrachtung der beschriebenen Versuche mit Allenkohlenwasserstoffen zeigt uns, dass die von uns gewählte Reaction — Addition von Bromwasserstoff und Behandlung der entstehenden Bromüre mit Alkali bei Wasserbadtemperatur — sich vollkommen zur Characterisirung der Klasse der Allenkohlenwasserstoffe eignet. Vom experimentellen Standpunkte aus lässt sie nichts zu wünschen übrig, denn sie erfordert nur eine sehr geringe Menge des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs.

Um z. B. die Frage zu entscheiden, ob ein gegebener Kohlenwasserstoff ein bisubstituirtes Acetylen oder ein Allenkohlenwasserstoff ist, genügen 2—3 Grm. Substanz; wenn man zu derselben eine essigsaure Lösung von Bromwasserstoff zufügt, das erhaltene rohe Bromür mit alkoholischer Aetzkali-

lösung erwärmt, nach Beendigung der Reaction mit Wasser zersetzt und dabei ein Product enthält, das leichter als Wasser ist und einen ätherartigen Geruch hat, war der zu untersuchende Kohlenwasserstoff ein Allen; wenn aber ein ungesättigtes Bromür, schwerer als Wasser, entsteht, hatten wir bisubstituirtes Acetylen vor uns. Während einiger Minuten kann man also mit wenig Material zwischen dem Allentypus oder Acetylentypus des gegebenen Kohlenwasserstoffs entscheiden.

Dieselbe Reaction erlaubt uns auch, zwischen den eizelnen Classen der Allenkohlenwasserstoffe zu entscheiden. Betrachten wir diese Reaction näher bei den vier verschieden substituirten Allenkohlenwasserstoffen.

1. Monosubstituirte Allene geben mit Bromwasserstoff höchst wahrscheinlich monosubstituirte Trimethylendibromide:

$$R-CH=C=CH_2+2HBr=R-CHBr-CH_2-CH_2Br,$$

welche mit alkoholischer Kalilösung ungesättigte primäre monosubstituirte Allyläthyläther geben werden:

$$R-CHBr-CH_2-CH_2Br+2C_2H_5OK$$
$$=R-CH=CH-CH_2-OC_2H_5+C_2H_5OH+2BrK,$$

deren Doppelbindung sich zwischen zwei secundären Kohlenstoffatomen befindet, was auch, wie in einer der folgenden Abhandlungen gezeigt wird, durch die Reaction mit Nitrosylchlorid bestätigt wird.

2. Gem-bisubstituirte Allene, bei welchen also beide substituirende Radicale mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, geben mit Bromwaserstoff bisubstituirte Trimethylendibromide, die ihrerseits mit alkoholischer Kalilösung ungesättigte primäre gem-bisubstituirte Allyläthyläther bilden:

$$R_2C=C=CH_2+2HBr=R_2CBr-CH_2-CH_2Br,$$
$$R_2CBr-CH_2-CH_2Br+2C_2H_5OK=R_2C=CH-CH_2-OC_2H_5$$
$$+C_2H_5OH+2BrK.$$

Die Doppelbindung in diesen Aethern liegt zwischen dem secundären und dem tertiären Kohlenstoffatomen, was durch die Reaction mit Nitrosylchlorid bestätigt wird.

3. Trisubstituirte Allene bilden mit Bromwasserstoff trisubstituirte Trimethylendibromide, die mit alkoholischer Kali-

lösung ungesättigte secundäre trisubstituirte Allyläthyläther ohne Spuren von Brom geben.

$$R_2C{=}C{=}CHR + 2HBr = R_2CBr - CH_2 - CHBrR,$$

$$R_2CBr - CH_2 - CHBrR + 2C_2H_5OK$$

$$= R_2C{=}CH - CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown R\end{matrix} + C_2H_5OH + 2BrK.$$

4. Tetrasubstituirte Allene endlich werden durch Addition zweier Moleküle Bromwassertoff tetrasubstituirte Trimethylendibromide bilden:

$$R_2C{=}C{=}CR_2 + 2HBr = R_2CBr - CH_2 - CBrR_2,$$

die mit alkoholischer Kalilösung entweder den ursprünglichen Kohlenwasserstoff:

$$R_2CBr - CH_2 - CBrR_2 + 2C_2H_5OK = R_2C{=}C{=}CR_2 + 2C_2H_5OH + 2BrK,$$

oder, wenn die Abspaltung von Bromwasserstoff anormal erfolgen sollte, einen Diäthylenkohlenwasserstoff geben werden.

Ueber die Addition und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Wenn wir die Vorgänge bei der Addition von Bromwasserstoff näher betrachten, so können wir dabei eine gewisse Regelmässigkeit constatiren.

In den vier besprochenen Fällen der Addition von Bromwasserstoff können wir eine Neigung zur Bildung von Methylengruppen bemerken, entgegen den herrschenden Ansichten über die Anhäufung von Methylgruppen im Molekül. Eine derartige Neigung zur Bildung von Methylengruppen kommt, wie die Versuche zeigen, nicht nur den Kohlenwasserstoffen zu, die einen Complex $>C=C=CH_2$ haben, sondern auch denjenigen mit dem Complex $>C=C=CH-$ und den Diäthylenkohlenwasserstoffen, also dem Methyldivinyl $\begin{matrix}CH_2\diagdown \\ CH_3\diagup\end{matrix}C-CH=CH_2$, dem Aethyldivinyl und anderen.

Indem ich auf diese Neigung zur Bildung von Methylefigruppen aufmerksam mache, will ich daraus noch keine den-

nitiven Schlüsse ziehen, da die von mir untersuchten 5—6 Fälle zu diesem Zwecke noch nicht genügen. Da aber die Anlagerung von Haloïdwasserstoffsäuren zu Kohlenwasserstoffen, welche zwei Doppelbindungen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, oder an solchen, die durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, zur Zeit beinahe gar nicht untersucht ist, so hielt ich für möglich, einige Vermuthungen darüber auszusprechen, da dieselben bei Beurtheilung der Constitution von Bromiden, welche aus Allen- und Diäthylenkohlenwasserstoffen entstehen, von Nutzen sein können. So z. B. können wir auf Grund experimentellen Materials sagen, dass die Addition zweier Moleküle Bromwasserstoff zu Tetramethylallen zur Bildung des Bromürs mit folgender Constitution: $(CH_3)_2C{=}C{=}C(CH_3)_2 + 2HBr = (CH_3)_2CBr - CH_2 - CBr(CH_3)_2$ führen wird, u. s. w.

Nur weitere Untersuchungen in dieser Richtung können natürlich definitiv die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Haloïdwasserstoffsäuren zu ungesättigen Verbindungen mit zwei Doppelbindungen feststellen.

Was die Abspaltung von Haloïdwasserstoffsäuren von Dibromiden, deren Bromatome nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, betrifft, so ist auch diese Reaction nicht genügend untersucht, um irgend welche Regeln aufzustellen und Schlüsse zu ziehen. Aber auch hier bemerken wir in einigen Fällen eine Neigung, die Methylengruppen unverändert zu bewahren.

Die Bildung von Methyldivinyl aus dem β-gem-Dimethyltrimethylendibromid durch alkoholische Kalilauge ist eine Thatsache, die mit einigen für ungesättigte Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe festgestellten Regeln in Widerspruch steht. Nach einer von diesen Regeln, über die Abspaltung von Haloïdwasserstoff aus Haloïdkohlenwasserstoffen, galt als Norm, dass das Wasserstoffatom durch das Haloïd dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom entzogen wird, bis G. Wagner gezeigt hatte, dass die Abspaltung von Elementen der Haloïdwasserstoffsäuren von monohaloïdsubstituirten Kohlenwasserstoffen in zwei Richtungen vor sich geht, obgleich auch das Hauptproduct in normaler Weise entsteht. Was nun bihaloïd-

substituirte Kohlenwasserstoffe betrifft, mit Haloïdatomen an benachbarten Kohlenstoffatomen, so entspricht die Abspaltung der Haloïdwasserstoffsäure vollkommen den aufgestellten Regeln, und ein doppelter Reactionsvorgang war nicht zu bemerken.

Bei der Abspaltung der Elemente von Bromwasserstoff aus dem gem-Dimethyltrimethylenbromid durch alkoholisches Alkali sehen wir, dass dieselbe den bestehenden Regel widerspricht, denn Brom entzieht das Wasserstoffatom nur der Methylgruppe, ungeachtet der benachbarten Methylengruppe. Es ist zu erwarten, dass auch bei anderen bihaloïdsubstituirten Kohlenwasserstoffen mit den Haloïdatomen an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen die Abspaltung von Haloïdwasserstoffsäuren ebenso anormal vor sich gehen wird, wie auch ihre Addition zu Allen- und Diäthylenkohlenwasserstoffen.

Zur Erklärung der Regelmässigkeiten bei der Anlagerung und Abspaltung von Haloïdwasserstoffsäuren bei Kohlenwasserstoffen sind zwei Hypothesen aufgestellt worden, beide auf Grund von Vorstellungen über die Stabilität von Kohlenwasserstoffmolekülen. Nach der einen Hypothese ist die Stabilität durch die Symmetrie des Moleküls bedingt. Nach der zweiten Hypothese, welche die erste nicht ausschliesst und von Al. Faworsky besonders für Acetylen- und Diäthylenkohlenwasserstoffe ausgearbeitet ist, wird die Stabilität der Kohlenwasserstoffmoleküle hauptsächlich durch Anhäufung von Methylgruppen und Ansammlung von dreifachen und doppelten Bindungen im Centrum des Moleküls bestimmt.

Nach diesen beiden Hypothesen war es kaum zu erwarten, dass aus gem.-Dimethyltrimethylendibromid das Methyldivinyl entstehen könne, denn sein Molekül ist bei weitem nicht symmetrisch und seine Bildung ist nicht mit einer Anhäufung von Methylgruppen, sondern mit einem Zerfalle derselben verbunden. Dessen ungeachtet ist seine Bildung unter diesen Bedingungen unzweifelhaft, und wir können sogar die Vermuthung aussprechen, dass auch unter anderen Versuchsbedingungen dasselbe kaum befähigt sein wird, sich zu Dimethylallen zu isomerisiren, trotzdem der letztere Kohlenwasserstoff den herrschenden Vorstellungen über die Stabilität der Kohlenwasserstoffmoleküle mehr entspricht.

Wir beabsichtigen hier nicht die Frage über die Stabilität näher zu behandelt, bemerken nur, dass einige Thatsachen den modernen Vorstellungen darüber widersprechen. Dieser Umstand lässt einerseits die bestehenden Anschauungen mehr oder weniger verändern, zeigt aber auch andererseits, dass der Begriff über die Stabilität der Kohlenwasserstoffmoleküle noch nicht genügend ausgearbeitet ist.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Academie.

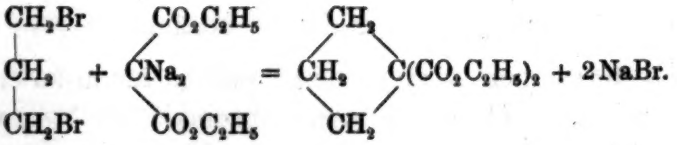
Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$;

von

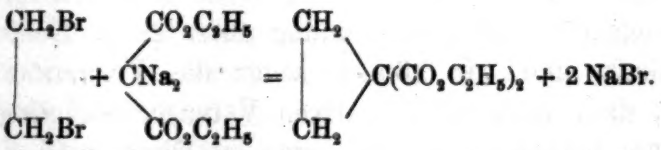
Wl. Ipatiew.

Die Reaction des Natriummalonsäureesters mit bihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen wurde zuerst von Perkin zur Synthese von Polymethylensäuren vorgeschlagen, wobei der Charakter des geschlossenen Ringes durch die Constitution des Dihaloïdalkylens bestimmt wurde.

Mit Trimethylenbromid z. B. giebt Natriummalonsäureester als Hauptprodukt der Reaction Tetramethylendicarbonsäureester:



Mit Aethylenbromid entsteht ein Trimethylendicarbonsäureester:



In allen von Perkin und anderen Chemikern untersuchten Fällen hatten die Haloïdderivate entweder beide Haloïdatome an primären Kohlenstoffatomen, oder das eine an einem pri-

mären, das andere an einem secundären Kohlenstoffatom. Durch eine derartige Lage der Haloïdatome (in den meisten Fällen Brom) ist die Abspaltung von Haloïdwasserstoffsäuren aus Dibromiden unter Einfluss von verschiedenen Reagentien höchst erschwert, wodurch auch die Bildung von Bicarbonsäuren mit geschlossener Kette unter den von Perkin angegebenen Bedingungen sich erklären lässt.

Meine Untersuchung „Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$“[1]) hatte gezeigt, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem β-gem-Dimethyltrimethylendibromid, welches ein Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom besitzt, auch unter Einfluss von schwachen Reagentien erfolgen kann, weshalb bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf dasselbe eine Bildung von Säuren mit einem Tetramethylenringe kaum zu erwarten war — denn unter den gegebenen Reactionsbedingungen konnte sehr leicht eine Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff mit Bildung eines ungesättigten Bromürs erfolgen, in welchem also nur ein Bromatom mit dem Natriummalonsäureester reagiren könnte. Diese Voraussetzung wurde auch durch den Versuch bestätigt und dadurch die Anwendbarkeit der Reaction von Natriummalonsäureesters mit Dibromiden zur Synthese von Polymethylensäuren beschränkt.

Die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem-Dimethyltrimethylendibromid.

Die Reaction von Natriummalonsäureester mit β-gem-Dimethyltrimethylendibromid wurde unter den von Perkin[2]) zur Darstellung von Tetramethylencarbonsäure gegebenen Bedingungen ausgeführt. 13,7 Grm. metallisches Natrium wurden in 150 Grm. wasserfreiem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten ein Gemisch von 65 Grm. des Dibromids mit 88,7 Grm. Malonsäureester vorsichtig zugegeben. Der mit Rückflusskühler versehene Kolben mit der Reactionsmasse wurde zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wonach eine mit Wasser versetzte Probe neutral reagirte. Die Flüssigkeit wurde mit

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **30**, 292.
[2]) Journ. Chem. Soc. **51**, 2.

3 Vol. mit Kochsalz gesättigten Wassers versetzt und zwei Mal mit Aether extrahirt.

Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, so lange noch etwas überging.[1]) Das Destillat wurde dreimal mit Aether destillirt, der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Aethers unter einem Druck von 10 Mm. rectificirt.

Die Ergebnisse der 2. Destillation waren folgende:

1. Destillation	2. Destillation	3. Destillation
1. 105°—110° (Malonester)	Druck 23 Mm.	Druck 20 Mm.
2. 110°—132°	1. 126°—142°	1. 138°—140° .. 3,5 Grm.
3. 132°—145°	2. 142°—147°	2. 140°—141° .. 9 „
	3. 147°—150° ..	3. 141°—143° .. 1 „ .

Die Analyse der zweiten Fraction gab folgende Resultate:

0,2970 Grm. gaben 0,6870 Grm. CO_2 und 0,2360 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4$:
C = 63,10 %	63,59 %
H = 8,82 „	8,77 „
O = 28,08 „	27,64 „ .

Es ist also der Aethylester der zweibasischen ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_4$, eine angenehm riechende Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser; dieser Ester entfärbt momentan Kaliumpermanganatlösung und hat folglich keinen Tetramethylenring, sondern eine doppelte Aethylenbindung. Die Bildung desselben konnte nur dadurch stattfinden, dass in den Reactionsbedingungen das β-gem-Dimethyltrimethylendibromid 1 Mol. Bromwasserstoff abspaltete und nun das entstandene ungesättigte Bromür, mit dem Bromatom nicht an der Doppelbindung, mit Natriummalonsäureester reagirte. Seine Bildung kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br=(CH_3)_2C=CH-CH_2Br;$$

$$(CH_3)_2C=CH-CH_2Br+CH\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}Na$$

$$=(CH_3)_2C=C-CH_2-CH\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}+NaBr.$$

[1]) Das im Kolben zurückgebliebene, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel wurde, wie unten beschrieben, ebenfalls untersucht.

Was die Stellung der Doppelbindung betrifft, so müssen wir, wie aus der in der nächsten Abhandlung beschriebenen Reaction mit Nitrosylchlorid hervorgeht, in dem erhaltenen Ester den Complex $C=CH-$ annehmen und denselben also als einen gem-Dimethylallylmalonsäureester ansehen.

Zur Darstellung der freien Dimethylallylmalonsäure wurden 6,5 Grm. des Esters mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben durch alkoholische Kalilösung (5 Grm. Kali und 10 Grm. Alkohol) verseift. Nach 5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Verseifung beendet. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde die rückständige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, das Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure 10 Mal mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach Abtreiben des Aethers ein Oel erhalten, das im Vacuum über Schwefelsäure rasch zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle wurden auf einem unglasirten Thonteller zerrieben, mit Petroleumäther gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem die Säure sich in gut ausgebildeten Prismen ausscheidet. Der Schmelzpunkt der Krystalle war 82,5°—83,5°; die Analyse gab folgende Resultate:

0,2293 Grm. gaben 0,4684 Grm. CO_2 und 0,1436 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:
C = 55,73 %	55,81 %
H = 6,9 „	6,97 „.

Die Säure ist löslich in Wasser, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther, entfärbt sofort Kaliumpermanganatlösung und hat folglich eine Aethylendoppelbindung.

Das Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Dimethylallylmalonsäure sind in Wasser leicht löslich, die Salze der schweren Metalle unlöslich. Das Bleisalz wurde durch Zersetzen des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat als ein krystallinischer, weisser Niederschlag, das Calciumsalz ebenfalls aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Chlorcalcium als ein krystallinischer Niederschlag erhalten.

0,2102 Grm. bei 110° getrocknetes Calciumsalz gaben 0,1312 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 18,37 % Ca; berechnet für $C_8H_{10}CaO_4$ = 19,04 % Ca.

Das Silbersalz wurde als weisser, krystallinischer Niederschlag durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

0,2650 Grm. bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,1470 Grm. oder 55,47 % Ag; berechnet für $C_8H_{10}Ag_2O_4$: 55,98 % Ag.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt die Dimethylallylmalonsäure Kohlensäure, unter Bildung einer einbasischen Säure, deren Eigenschaften noch nicht untersucht sind.

Das im Destillirkolben nach dem Abtreiben des Dimethylallylmalonsäureesters zurückbleibende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether und die geringe Menge des darin enthaltenen Dimethylallylmalonsäureesters abdestillirt, worauf das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrte; die Krystalle lösten sich leicht in Aether und heissem Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 75°; die Analyse gab folgende Resultate:

0,2728 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5310 Grm. CO_2 und 0,1756 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_8O_5$:
C = 53,11 %	52,88 %
H = 7,11 „	6,92 „
O = 39,78 „	40,25 „.

Nach den Ergebnissen der Analyse und ihren sonstigen Eigenschaften ist die erhaltene Substanz ein Acetylentetracarbonsäureester.

Die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem-Dimethyltrimethylendibromid giebt also Acetylentetracarbonsäureester und gem-Dimethylallylmalonsäureester mit der doppelten Bindung an den γ- und δ-Kohlenstoffatomen; von der Reihe dieser Säuren war bis jetzt nur die Allylmalonsäure bekannt.

Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem-Diäthyltrimethylendibromid.

Die Reaction von Natriummalonsäureester mit β-gem-Diäthyltrimethylendibromid wurde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, ausgeführt. 10,2 Grm. Natrium wurden

in 125 Grm. absoluten Alkohols gelöst und nach dem Erkalten ein Gemisch von 68,2 Grm. Malonsäureester und 55 Grm. des Bromürs zugefügt. Nach 2stündigem Erhitzen war eine entnommene und mit Wasser verdünnte Probe neutral. Die Flüssigkeit wurde mit 3 Vol. Wasser verdünnt und drei Mal mit Aether extrahirt.

Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdampf destillirt; das im Kolben zurückgebliebene, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel erstarrte bald zu Krystallen, welche von der Flüssigkeit abfiltrirt, auf einer Thonplatte getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle war 75°; ihre Analyse gab folgende Resulate:

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_8$:
C = 52,65 %	52,83 %
H = 7,10 „	6,92 „
O = 40,25 „	40,25 „.

Nach der Analyse und anderen Eigenschaften ist es Acetylentetracarbonsäureester.

Das wässrige Destillat wurde mit Aether bearbeitet, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter einem Druck von 17 bis 18 Mm. der Destillation unterworfen.

1. Destillation	2. Destillation (Druck 23 Mm.)
1. 103°—117° . . . . 23,5 Grm.	1. 158°—159° . . . . 2 Grm.
2. 117°—155° . . . . 6,5 „	2. 159°—161° . . . . 1 „
3. 155°—160° . . . . 10 „ .	3. 161°—162° . . . . 6 „ .

Die zweite Fraction, 117°—155°, wurde nochmals bei einem Druck von 23 Mm. destillirt und gab dabei noch etwas bei 161°—162° siedendes Produkt. Es wurde analysirt und sein specifisches Gewicht bei 0° bestimmt.

0,3000 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7162 Grm. CO_2 und 0,2534 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_4$:
C = 65,10 %	65,62 %
H = 9,38 „	9,36 „
O = 25,52 „	25,02 „.

Gewicht des Pyknometers	. . . . .	16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,8878 „
Spec. Gewicht bei 0°	. . . . .	1,0017.

Die bei 161°—162° unter einem Druck von 23 Mm. siedende Substanz ist also der Aethyläther der zweibasischen ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Es ist eine angenehm riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, entfärbt momentan Kaliumpermanganatlösung und hat folglich eine Aethylenbindung. Seine Bildung aus β-Diäthyltrimethylendibromid lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$(C_2H_5)_2CBr - CH_2 - CH_2Br - HBr = (C_2H_5)_2C{=}CH - CH_2Br.$$

$$(C_2H_5)_2C{=}CH - CH_2Br + CHNa(COC_2H_5)_2$$
$$= (C_2H_5)_2C{=}CH - CH_2 - CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr.$$

Der erhaltene Ester ist ein gem-Diäthylallylmalonsäureester, denn nach der Reaction mit Nitrosylchlorid zu urtheilen, muss er einen Complex $C = CH -$ enthalten (s. folg. Abhandlung).

Zur Darstellung der freien Diäthylallylmalonsäure wurden 5,5 Grm. ihres Esters mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnnt und mit einer alkoholischen Kalilösung (3 Grm. KOH und 1 Grm. Alkohol) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben während 5 Stunden verseift. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde die Lösung des Kalisalzes auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die freie Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers wurde ein Oel erhalten, das trotz längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Da diese Säure auch unter vermindertem Druck sich nicht destilliren lässt, und dabei Kohlensäure verliert, wurde sie zur Reinigung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction behandelt, die erhaltene Lösung des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, wobei das Salz in Form eines vollkommen weissen, krystallinischen Niederschlages erhalten wird. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und auf einem unglasirten

Thonteller getrocknet. Aus dem Ammoniumsalze wurde durch Fällen mit Calciumchlorid das unlösliche Calciumsalz $C_{10}H_{14}CaO_4$ erhalten, dessen Analyse folgende Resultate gab:

0,4201 Grm. des bei 110° getrockneten Calciumsalzes gaben 0,2316 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 16,21 % Ca; berechnet für $C_{10}H_{14}CaO_4$: Ca = 16,80 %.

Das Calciumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, und die ausgeschiedene Säure mit Aether extrahirt. Auch diesmal krystallisirte die Säure nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure nicht, und wurde als eine durchsichtige, dicke, syrupartige Flüssigkeit die sich nicht aus der Krystallisationsschaale ausgiessen liess, erhalten. Beim Erhitzen verliert sie Kohlensäure und giebt eine nicht näher untersuchte ungesättigte einbasische Säure:

$$(C_2H_5)_2C{=}CH-CH_2-CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_9H_{14}O_2.$$

Ausser dem in Wasser unlöslichen Calciumsalze der Diäthylallylmalonsäure und der oben beschriebenen wasserlöslichen Kalium- und Ammoniumsalze, wurden das Bleisalz und das Silbersalz, beide in Wasser unlöslich, dargestellt. Das Bleisalz wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat gefällt, das Silbersalz als ein weisser, krystallinischer Niederschlag durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

0,2042 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,1066 Grm. oder 52,20 % Ag; berechnet für $C_{10}H_{12}Ag_2O_4$ = 52,17 % Ag.

Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem-Methyläthyltrimethylendibromid.

Die Reaction wurde wie oben beschrieben ausgeführt. 11 Grm. metallisches Natrium wurden in 130 Grm. absoluten Alkohols gelöst und zur erkalteten Lösung 76 Grm. Malonsäureester mit 57 Grm. β-Methyläthyltrimethylendibromid zugefügt. Nach 2stündigem Erhitzen reagirte eine entnommene Probe neutral. Das Produkt wurde durch Destillation mit Wasserdampf in zwei Theile getheilt. Das mit Wasserdampf nicht flüchtige Oel erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse und bestand, wie die Analyse zeigte, aus Acetylentetracarbonsäureester.

Das wässrige Destillat wurde mit Aether bearbeitet, der Aether abdestillirt, das rückständige Oel unter einem Druck von 16—17 Mm. der Destillation unterworfen und dabei in folgende Fractionen zerlegt:

1. Destillation (Druck 16—17 Mm.)		2. Destillation (Druck 24 Mm.)	
1. 103°—117° . . .	31 Grm.	153°—155° . . .	4,7 Grm.
2. 117°—144° . . .	7,5 „	155°—156° . . .	11 „
3. 144°—151° . . .	16,5 „		
	55 Grm.		

Die bei 155°—156° siedende Fraction wurde analysirt.

0,2666 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6270 Grm. CO_2 und 0,2202 Grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$:
C = 64,14 %	64,41 %
H = 9,18 „	9,09 „
O = 26,68 „	26,50 „.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers		16,8850 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	17,8862 „
„ „ „	mit der Substanz bei 0°	17,8898 „
Spec. Gewicht bei 0°		1,0037.

Nach der Analyse also ist die unter einem Druck von 24 Mm. bei 155°—156° siedende Substanz der Aethylester der ungesättigten zweibasischen Säure $C_9H_{14}O_4$; es ist eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von einem angenehmen Geruch, entfärbt momentan Kaliumpermanganatlösung, hat folglich eine Aethylenbindung. Seine Bildung findet nach folgenden Gleichungen statt:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2-CH_2Br-HBr=\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2Br;$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2Br+CHNa(CO_2C_2H_5)_2=$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2+NaBr.$$

6,5 Grm. des gem-Methyläthylallylmalonsäureesters wurden mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mit einer Lösung von 4 Grm. KOH in 8 Grm. Alkohol verseift.

Die auf die beschriebene Weise abgeschiedene gem-Methyläthylallylmalonsäure liess sich nicht krystallisiren und wurde deshalb zur Reinigung in derselben Weise, wie die Diäthylallylmalonsäure, in das Ammoniumsalz und letzteres mittelst Calciumchlorid in das unlösliche Calciumsalz übergeführt, dessen Analyse folgende Resultate gab:

0,3334 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2000 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 17,63 % Ca; für die Formel $C_9H_{12}O_4Ca$ berechnet: 17,88 % Ca.

Die aus dem Calciumsalz durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Säure $C_9H_{14}O_4$ konnte ebenfalls, auch beim längeren Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure, nicht krystallinisch erhalten werden und behielt die Consistenz eines dickflüssigen, syrupartigen Oels, das sich nicht aus der Krystallisationsschaale ausgiessen liess. Beim Erhitzen verliert sie Kohlensäure und giebt die einbasische ungesättigte Säure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-CH_2-CH_2CO_2H.$$

Ausser den genannten Salzen wurden das Bleisalz und das Silbersalz dargestellt — ersteres als unlöslicher krystallinischer Niederschlag durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat, letzteres ebenfalls als weisser krystallinischer Niederschlag durch Fällen mit Silbernitrat. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

I. 0,0872 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,0163 Grm. oder 53,50 % Ag.

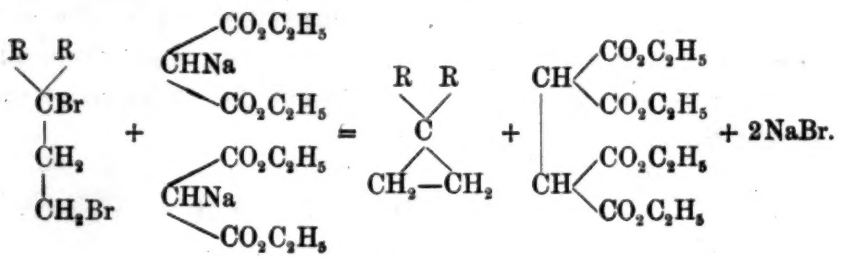
II. 0,2424 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1300 Grm. oder 53,67 % Ag.

Für die Formel $C_9H_{12}O_4Ag_2$ giebt die Rechnung 54,00 % Ag.

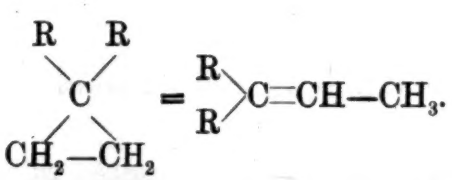
Wie aus den beschriebenen Versuchen zu sehen ist, wurden bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide der Formel $R_2CBr-CH_2-CH_2Br$ als Hauptprodukt ungesättigte Ester von bisubstituirten Allylmalonsäuren der Formel $R_2C{=}CH-CH_2-CH(CO_2H)_2$ gebildet; ausserdem entsteht in allen Fällen, wenn auch in geringerer Menge, Acetylentetracarbonsäureester, dessen Bildung schwer zu erklären

ist. Der Acetylentetracarbonsäureester kann nur durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Natriummalonsäureester, unter Verlust zweier Natriumatome entstehen. Diese Abspaltung zweier Atome Natrium kann, wie meine Versuche mit Trimethyläthylenbromid (vergl. unten) zeigen, nur auf Kosten des Broms eines Dibromids erfolgen, das die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält, wobei ein ungesättigter Aethylenkohlenwasserstoff und Acetylentetracarbonsäureester entstehen.

In unserem Falle aber sind die Bromatome an nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden, und ihre Abspaltung durch Natriummalonsäureester müsste die Bildung eines Polymethylenkohlenwasserstoffs zur Folge haben:



Nun wäre es von Interesse zu erfahren, ob sich wirklich ein Polymethylenkohlenwasserstoff bildet, denn einige Beobachtungen[1]) lassen vermuthen, dass auch in diesem Falle sich ein Aethylenkohlenwasserstoff bildet. Dann müssten wir annehmen, dass der betreffende Kohlenwasserstoff — gem-bisubstituirtes Trimethylen — wenig constant ist und unter den Versuchsbedingungen sich leicht zu einem Aethylenkohlenwasserstoff isomerisirt:



Dagegen könnte freilich erwidert werden, dass in den Bromüren, welche als Ausgangsmaterial dienten, auch solche Bromüre enthalten sein konnten, die zwei Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen hätten und die also mit Natrium-

[1]) Wl. Ipatiew, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **30**, 292.

malonsäureester einen Aethylenkohlenwasserstoff und Acetylentetracarbonsäureester bilden würden. Um diesen Einwand zu widerlegen, erinnern wir uns, dass der ursprüngliche Allenkohlenwasserstoff nur monosubstituirtes Acetylen enthalten kann, welches mit Bromwasserstoff beinahe ausschliesslich ein ungesättigtes Monobromür und nur höchst geringe Menge Dibromid bildet; wenn wir andererseits berücksichtigen, dass die Allene zuweilen Acetylenkohlenwasserstoffe gar nicht enthalten und nur in einzelnen Fällen eine geringe Menge derselben constatirt wurde, muss der Gehalt an Dibromid mit Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen so gering sein, dass die Bildung der ganzen Menge des Acetylentetracarbonsäureesters auf diesem Wege vollkommen unmöglich wird. Was endlich das β-Dimethyltrimethylendibromid betrifft, so wurde es aus Isopren durch Anlagerung von Bromwasserstoff dargestellt und konnte dasselbe nur tertiäres Amylbromid enthalten, welches leicht durch Destillation entfernt werden konnte; indessen gab dieses Dibromid mit Natriummalonsäureester noch mehr Acetylentetracarbonsäureester als die andern untersuchten Dibromide. Nur weitere Versuche, besonders mit dem Dibromid $(CH_3)_2CBr-CH_2-CHBr-CH_3$, dessen Reinheit durch sein Verhalten zu alkoholischem Alkali einwurfsfrei bewiesen war, konnten über die Entstehung des Acetylentetracarbonsäureester und die Natur des entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs Aufklärung geben.

Die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Trimethyläthylenbromid.

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Trimethylen wurde von Perkin[1]) Trimethylendicarbonsäure erhalten.

Im Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_3$, sind die Bromatome mit einem tertiären und einem secundären Kohlenstoffatome verbunden, ihre Bindung muss schwach sein und die Bildung einer Trimethylensäure ist also in diesem Falle kaum zu erwarten.

---

[1]) Ber. 17, 54.

Viel eher konnte man die Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff voraussetzen, wobei das Endprodukt ein ungesättigtes Bromür mit dem Bromatome an der Doppelbindung sein müsste. Wie aber der Versuch gezeigt hat, ist der Verlauf der Reaction ganz anders.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 20,1 Grm. Natrium in 225 Grm. absoluten Alkohols gelöst, und nach dem Erkalten 97 Grm. Bromid und 133 Grm. Malonsäureester in kleinen Mengen zugefügt. Der Kolbeninhalt wurde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Sieden der Flüssigkeit stossweise erfolgte und die Bildung eines niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs beobachtet wurde. Nach 2stündigem Sieden hatte die Flüssigkeit noch alkalische Reaction; der Kohlenwasserstoff wurde abdestillirt, und die Flüssigkeit nochmals 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, sie behielt aber auch dann alkalische Reaction.

Der Kolbeninhalt wurde mit 3 Vol. Wasser verdünnt, das dabei ausgeschiedene schwere Oel war am nächsten Tage zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus Aether und aus Alkohol umkrystallisirt und hatten in beiden Fällen den constanten Schmelzp. 75°.

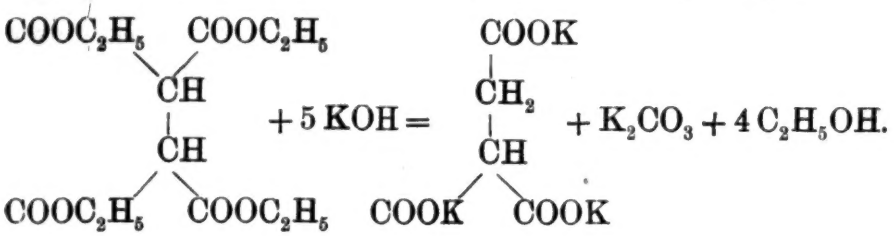
1. 0,2080 Grm. Subst. gaben 0,3988 Grm. CO_2 u. 0,1304 Grm. H_2O.
2. 0,1748 Grm. Subst. gaben 0,3632 Grm. CO_2 u. 0,1105 Grm. H_2O.
3. 0,1879 Grm. Subst. gaben 0,3632 Grm. CO_2 u. 0,1104 Grm. H_2O.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_8$:
C =	52,31 %	52,74 %	52,70 %	52,83 %
H =	6,97 „	7,04 „	7,06 „	6,92 „.

Nach der Analyse, dem Schmelzpunkte und anderen Eigenschaften ist die Substanz Acetylentetracarbonsäureester; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und entfärbt nicht Kaliumpermanganat.

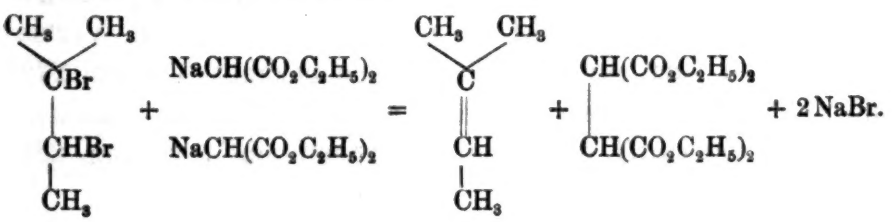
Zur weiteren Identificirung des erhaltenen Produktes mit Acetylentetracarbonsäureester wurden 6 Grm. desselben mit einem geringen Ueberschuss von Aetzkali, gelöst in dem dreifachen Gewicht Alkohol, verseift. Nach 5stündigem Erhitzen war die Verseifung beendet; der Alkohol wurde abdestillirt, die rückständige Lösung des Kaliumsalzes zur Trockene abge-

dampft, in einer geringen Menge Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, wobei das Kaliumsalz sich als ein schweres Oel abscheidet, welches sehr bald zu Krystallen erstarrt. Dieses Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und gab eine Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 152° bis 153°, unter Entwickelung von Kohlensäure, schmolz. Die beschriebenen Eigenschaften zeigen, dass die erhaltene Säure Aethenyltricarbonsäure[1]) ist; ihre Bildung aus Acetylentetracarbonsäureester wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Der bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Trimethyläthylenbromid entstandene Kohlenwasserstoff wurde mit Chlorcalcium getrocknet, ging bei der Destillation bei 37° bis 38° über und erwies sich als Trimethyläthylen. Um seine Identität noch mehr zu beweisen, wurde er unter den von Wallach gegebenen Bedingungen mit Nitrosylchlorid bearbeitet; das gebildete krystallinische Produkt hatte den Schmelzp. 72° und alle anderen Eigenschaften der Chlorisonitrosoverbindung, die von Wallach aus Trimethyläthylen erhalten worden war.

Die erhaltenen Produkte zeigen also, dass die Reaction in der Weise vor sich geht, dass das Trimethyläthylen, angesichts der schwachen Bindung der Bromatome, die letzteren durch Einwirkung von Natriummalonsäureester unter Bildung von Trimethyläthylen verliert, 2 Mol. Natriummalonsäureester aber, unter Verlust von 2 At. Natrium, sich zu Acetylentetracarbonsäureester condensiren:



[1]) Ann. Chem. 214, 71.

Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Isobutylenbromid.

Im Isobutylenbromid sind die Bromatome anders gebunden als im Trimethyläthylenbromid, deshalb war es von Interesse, sein Verhalten zu Natriummalonsäureester kennen zu lernen. Entsprechende Versuche zeigten, dass die Reactionsprodukte dieselben, wie beim Trimethyläthylenbromid sind. Diese Thatsachen zeigen also, dass Dibromide, bei denen eines der Bromatome an einem tertiären Kohlenstoffatom, das andere an einem secundären oder einem primären Kohlenstoffatom liegen, mit Natriummalonsäureester Olefine und Acetylentetracarbonsäureester bilden.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

Die Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe;

von

W. Markownikoff.

Unter dem Namen der Grenzkohlenwasserstoffe sind die Paraffine, die Naphtene (Polymethylene) und Polynaphtene zu verstehen; allen diesen Substanzen fehlt die Eigenschaft, directe Verbindungen einzugehen. Unter Polynaphtenen verstehen wir die Kohlenwasserstoffe, welche aus zwei oder mehreren Molekülen der Naphtene, unter dem Austritte der Wasserstoffatome, entstehen, z. B. $(C_nH_{2n-1})^2 = C_nH_{2n-2}$ — Dinaphtene, $C_nH_{2n-1}C_nH_{2n-2} - C_nH_{2n-1} = C_nH_{2n-4}$ — Trinaphtene, C_nH_{2n-6} — Tetranaphtene u. s. w. Von diesen Verbindungen sind jetzt nur zwei Dinaphtene bekannt, das bei 272° bis 274° siedende Dioctonaphten $C_{16}H_{30}$ [1]) und das unlängst von J. Kursanoff erhaltene Dihexanaphten [2]), Siedep. 234°

---

[1]) Journ. russ. chem. Gesellsch. **20**, 117 (II).

[2]) Ibid. 1898, 235 (II).

bis 236°. Diese condensirten Naphtene verhalten sich auch wie Grenzkohlenwasserstoffe und bilden die Hauptmasse der hochsiedenden intermediären Oele, sogenannten Solaröle und der Schmieröle der kaukasischen Naphta, worauf wir schon früher hingewiesen haben[1]) und wofür wir in nächster Zeit neue Beweise anzuführen gedenken.

Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} charakterisirt man gewöhnlich als Substanzen, die sehr beständig gegen verschiedene stark wirkende Reagentien, mit Ausnahme der Haloïde sind, und als Beispiel dieser Indifferenz führt man ihre Unveränderlichkeit mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur an.

Allgemein wird angenommen, dass dieses energische Oxydationsmittel mit Paraffinen nur beim Erhitzen unter vollständiger Zersetzung ihrer Moleküle reagiren kann, wobei die Oxydationsprodukte ausschliesslich aus Kohlensäure und Essigsäure bestehen, und nur in einigen Fällen hat man in geringen Mengen Buttersäure und Bernsteinsäure erhalten. Diese Auffassungsweise finden wir in allen ausführlichen Lehr- und Handbüchern. In dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobsohn S. 129 ist sogar gesagt, dass die Salpetersäure in der Wärme langsam einwirkt.

Diese Ansicht stimmt nicht vollkommen mit den jetzt bekannten Thatsachen. Étard hat schon längst gezeigt, dass Chromylchlorid sehr leicht auf die Paraffine wirkt. Ihm ist es nicht gelungen, bestimmte Produkte dabei zu fassen; die Wirkung ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch. M. Konowaloff hat gefunden, dass sehr verdünnte Salpetersäure bei Temperaturen, die nicht 140° übersteigen, ziemlich leicht Nitroverbindungen entstehen lässt, und die unlängst publicirte Arbeit von Worsthal zeigte, dass die normalen Paraffine mit starker Salpetersäure schon beim Kochen in ihre Nitroprodukte übergehen.

Die starke Salpetersäure wird bei vielen Arbeiten über Kohlenwasserstoffe als ein übliches Reinigungsmittel empfohlen,

---

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. **15**, 344.

doch immer mit der Bemerkung „in der Kälte". Ihr Verhalten zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen, bei gewöhnlicher Temperatur, wurde bis in die letzte Zeit übersehen, was dadurch zu erklären ist, dass diese Kohlenwasserstoffe überhaupt als wenig interessante Verbindungen betrachtet werden. Was die Salpeterschwefelsäure anbetrifft, so muss man erstens bemerken, dass ihre Wirkung sogar beim schwachen Erwärmen, so viel uns bekannt ist, gar nicht selbständig erforscht wurde. Die Ansicht über diese Mischung als ein Oxydationsmittel, das noch stärker als concentrirte Salpetersäure wirkt, geht aus der Vorstellung ihrer Zusammensetzung als eine einfache Mischung zweier Säuren hervor, von denen die Schwefelsäure nur als ein Mittel wirkt, welches das durch die Reaction gebildete Wasser bindet. Die Schwefelsäure dient, dieser Ansicht nach, nur zur Erhaltung der Stärke der Salpetersäure. Es ist schwer zu erklären, wie es geschehen ist, dass in den Fällen, wo diese Mischung als Reinigungsmittel zur Anwendung kam, nur sie allein gebraucht wurde, die starke Salpetersäure aber ausser Acht blieb. Dadurch ist, wie es scheint, die Ueberzeugung entstanden, dass die Wirkung dieser Mischung der der stärksten Salpetersäure gleich ist. — Bei den Beobachtungen, die wir bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf verschiedene organische Verbindungen und besonders auf Kohlenwasserstoffe gemacht haben, sind wir zu einer ganz anderen Auffassung gekommen.

In der Salpeterschwefelsäuremischung haben wir eine Nitroschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix}$, die im Ueberschusse der Schwefelsäure gelöst ist. Für eine solche Ansicht sprechen unter Anderen die Erscheinungen, die bei Mischung der Säuren beobachtet werden. Es ist bekannt, dass starke Salpetersäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Untersalpetersäureanhydrid gespalten wird. Doch bei ihrer Mischung mit starker Schwefelsäure werden nicht nur keine rothen Dämpfe entwickelt, sondern die rothe Salpetersäure wird dadurch sogar entfärbt. Die beim Mischen der beiden Säuren in grosser Quantität sich entwickelnde Wärme unterstützt die dabei vor sich gehende chemische Reaction, die von der Bildung einer exothermischen

Verbindung begleitet ist.[1]) Die Ausscheidung der Wärme kann man hier nicht durch die Verbindung der Schwefelsäure mit dem in der Salpetersäure enthaltendem Wasser erklären, sie wird auch dann bemerkt, wenn man eine wasserfreie Salpetersäure nimmt oder zu ihr vor ihrer Mischung mit der Schwefelsäure, etwas rauchende Schwefelsäure hinzufügt.

Wenn in der Mischung freie Salpetersäure existiren würde, so müsste in den Fällen, wo die Salpetersäure schon etwas über 0° eine energische Wirkung ausübt, auch eine starke Reaction bei der Mischung dieser Säure mit Schwefelsäure eintreten. Das ist aber nicht der Fall. Mit einigen Kohlenwasserstoffen ist die Mischung sogar beim bedeutenden Erwärmen ohne Einwirkung. Methylpentamethylen reagirt z. B. sehr energisch mit starker Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und wird nur theilweise bei ihrem Siedep., 70°—72°, von Salpeterschwefelsäure verändert.

Während die Reaction von Salpetersäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr lebhaft unter der Bildung des Untersalpetersäureanhydrids vor sich geht, reagirt die Salpeterschwefelsäure ohne Ausscheidung des rothen Dampfes und bei bedeutend niedriger Temperatur, wenn der Kohlenwasserstoff mit irgend einem Lösungsmittel verdünnt ist. Die Nitroschwefelsäure besitzt augenscheinlich mehr Fähigkeit zum Umtausche ihrer Nitrogruppe als die Salpetersäure. Dadurch ist die leichte Bildung von solchen Polynitroverbindungen der aromatischen Substanzen erklärlich, welche mit Salpetersäure sogar unter starkem Erhitzen nicht entstehen.

Die Reaction von Nitroschwefelsäure mit Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch die Gleichungen veranschaulicht:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix} + C_nH_{2n} = SO_4H_2 + C_nH_{2n-1}NO_2$$

$$SO_2\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix} + C_nH_{2n-6} = SO_4H_2 + C_nH_{2n-7}NO_2$$

[1]) Die vorausgesetzte Existenz der Nitroschwefelsäure fordert unter Anderen die Revision der Theorie der Schwefelsäurebildung in Kammern, eine Theorie, in welcher, wie bekannt, die Nitrososchwefelsäure eine wesentliche Rolle spielt.

Das Obengesagte genügt, unsere Gedanken auszudrücken und wir wenden uns wieder zur Salpetersäure.

Die Ansicht über die Beständigkeit der Paraffine gegen Salpetersäure theilte ich auch, da ich immer bei deren Anwendung als Reinigungsmittel die Operationen unter Abkühlung geführt habe, in der Absicht die gesuchten Naphtene nicht zu zerstören. Die alten Beobachtungen sprachen dafür, dass diese Substanzen (Hydrobenzole) sehr leicht von Salpeterschwefelsäure angegriffen werden. Wir haben aber schon in unserer Arbeit mit Ogloblin angegeben[1]), dass Undekanaphten und Dodekanaphten von rauchender Salpetersäure nur langsam angegriffen werden. Das Erscheinen der Bernsteinsäure in den Oxydationsprodukten erklärte ich mir durch die Anwesenheit von kleineren Quantitäten der Naphtene, da diese Säure nur beim Oxydiren der aus Petroleum gewonnenen Paraffine beobachtet wurde. Allein verschiedene Erscheinungen, die wir bei unseren Arbeiten mit Kohlenwasserstoffen beobachtet hatten, erweckten in uns den Zweifel, den wir in unserem letzteren Artikel über die cyklischen Verbindungen (in russischer Sprache) ausdrückten. Wir haben damals die Voraussetzung ausgesprochen, dass die Salpetersäure die Paraffine von anormaler Structur ebenso leicht zerstören werde, wie die Naphtene, welche eine Nebenkette enthalten. Beim Durchlesen der Litteratur, welche die Wirkung der Salpetersäure betrifft, überzeugten wir uns, dass die allgemein angenommene Meinung einerseits nur durch die Untersuchungen der normalen Paraffine und andererseits auf die Anschauungen der chemischen Natur der Salpeterschwefelsäuremischung ausschliesslich begründet ist. So finden wir z. B. in Schorlemmer's Untersuchungen, dass er alle normalen Paraffine, die meistens aus amerikanischem Petroleum ausgeschieden wurden, mit rauchender Salpetersäure gereinigt hat. Aber bei den synthetisch dargestellten Diisopropyl[2]), Diisobutyl und Diisoamyl benutzte er nur Salpeterschwefelsäure.

Ausser einigen thatsächlichen Beobachtungen liessen uns die rein theoretischen Auseinandersetzungen denken, dass das

---

[1]) Journ. russ. chem. Ges. **15**, 335.

[2]) Ann. Chem. **144**, 185, 188.

Verhalten der Salpetersäure wenigstens zu einigen isomeren Paraffinen anders sein sollte. Von der Meinung ausgehend, dass eine jede Verallgemeinerung und beobachtete Regelmässigkeit zur Erleichterung der Erforschung chemischer Umsetzungen dienen kann, erlauben wir uns eine von uns schon längst vertheidigte allgemeine Regel anzuführen, die vielleicht nur einigen russischen Chemikern im Gedächtniss geblieben ist, in der deutschen Sprache aber erst unlängst in unserer letzten Arbeit flüchtig ausgesprochen wurde.[1])

Zum ersten Male haben wir unsere Ansichten über die Richtungen, in welcher einige Reactionen verlaufen sollten, in kurzer Form in der Arbeit über die Acetonsäure entwickelt.[2]) Wir lenkten damals auch die Aufmerksamkeit auf den einzigen zu jener Zeit bekannten direkten Uebergang eines mit tertiärem Wasserstoffatome versehenen Kohlenwasserstoffs, des Isobutans, in sein tertiäres Chlorid, indem wir sagten: „in diesem Falle kann man sich vorstellen, dass die drei Kohlenstoffatome, welche mit je einer Affinität an drei Affinitäten des Kohlenstoffatomes des Formens (CH_4) gebunden sind, dem letzten Wasserstoff des Formens die Fähigkeit ertheilen, leicht durch Chlor vertreten zu werden“ und weiter: „es versteht sich von selbst, dass für die Fälle, wo das Molekül aus vielen verschiedenen Elementaratomen besteht, ihr gegenseitiger Einfluss ausserst complicirt sein kann; aber die genauesten Untersuchungen in dieser Richtung werden wahrscheinlich zeigen, dass sie stets einer und derselben Regel unterworfen sind.“ Diese Regeln rechtfertigten sich in vielen Fällen und bei den weiteren Forschungen glauben wir, dass sie sich immer mehr und mehr rechtfertigen werden. In folgender Weise ist die Regel betreffs der Paraffine formulirt: „In den Grenzkohlenwasserstoffen (damals wurde nur an Paraffine gedacht) sind diejenigen Wasserstoffatome verhältnissmässig am leichtesten ersetzbar, welche mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, das die meisten seiner Affinitätseinheiten für die Bindungen anderer Kohlenstoffatome verbraucht hat.“ Das heisst: die

[1]) Ann. Chem. **301**, 193.

[2]) Ann. Chem. **146**, 343—352.

tertiären Wasserstoffe sind leichter vertretbar als die secundären, und die letzteren leichter als die primären. Diesen Regeln gemäss sollte man erwarten, dass beim Chloriren der normalen Paraffine hauptsächlich (nicht aber ausschliesslich) die secundären Chloride entstehen werden. In der chemischen Litteratur haben wir eine nicht ganz bestimmte Hinweisung bezüglich dieser Frage gefunden. Beilstein in seinem Handbuche (2. Auflage, S. 98) spricht sich folgendermaassen aus: „Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan normales Propylchlorid, aber nebenbei entsteht auch secundäres Propylchlorid. Isobutan giebt mit Chlor nur tertiäres Butylchlorid.“ Auf Seite 196 finden wir aber folgenden Satz: „In normalen Kohlenwasserstoffen verdrängt das Chlor zunächst ein Atom Wasserstoff am letzten Kohlenstoffatom und gleichzeitig auch am vorletzten. In secundären Kohlenwasserstoffen scheint das Chlor zunächst auf die einfach hydrogenisirten Kohlenstoffatome zu wirken.“ Diese Sätze zeigen, dass Beilstein, dem die von uns formulirte Regel bekannt war, sich mit grosser Vorsicht zu ihr verhielt, indem er dieselbe als nicht genügend bewiesen betrachtete. Im Lehrbuche von V. Meyer und P. Jacobson Seite 182 ist darüber nur Folgendes gesagt: „Bei der Einführung von Chlor entstehen zugleich primäre und secundäre Chloride.“ Aus allen diesen Anführungen kann man schliessen, dass diese Reaction keiner Regelmässiskeit unterliegt.

Bei dem Besprechen der Frage, welche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden, haben wir schon in der Frankfurter Naturforscherversammlung (1867) Schorlemmer gegenüber, welcher damals über das Chloriren der Kohlenwasserstoffe arbeitete, die Voraussetzung ausgesprochen, dass dabei nicht ausschliesslich primäre Chloride, wie er meinte[1]), sondern daneben vorzüglich die secundären entstehen werden. Bald wurde das durch die weiteren Untersuchungen Schorlemmer's bestätigt. Ueber die Chlorirungsprodukte des normalen Pentans sagt derselbe[2]): „Das Gemenge der Chloride siedete zwischen

[1]) Vergl. Ann. Chem. **125**, 110. [2]) Ann. Chem. **161**, 269.

95° und 110°; die Hauptmenge destillirte bei 100°—102°." Das ist annähernd der Siedepunkt vom Chlorid des Methylpropylcarbinols. Das normale Chlorid siedet bei 105°.

Ueber die Hexan- und Heptanchloride äussert sich Schorlemmer noch bestimmter.[1])

Die Gemenge der aus Chloriden erhaltenen Hexylalkohole „gab beim Fractioniren" zwei Drittel, die bei 140°—141° siedeten (secundärer Alkohol) und „der Rest destillirte bei 150° bis 153°" (primärer Alkohol). Aus normalem Heptan erhielt er Chloride, deren „Hauptmenge beinahe bei 150° übergeht." Beim Oxydiren der von ihm dargestellten Alkohole erhielt Schorlemmer, so viel man nach seiner Beschreibung urtheilen kann, in vorwiegender Menge Ketone.

Heut zu Tage ist uns bekannt, dass die secundären Chloride bei ihrer Ueberführung in die Acetate grösstentheils in Olefine und Salzsäure gespalten werden. Da aber Schorlemmer seine Alkohole vermittelst essigsauren Kaliums darstellte, so ist es einleuchtend, dass eine ziemliche Menge seiner secundären Chloride der directen Verwandlung in die Acetate entging; dessenungeachtet erhielt er immer eine gute Ausbeute von secundären Alkoholen, woraus zu schliessen ist, dass die Chloride hauptsächlich die secundären Verbindungen waren.

Was die Paraffine mit tertiären Wasserstoffatomen betrifft, so kann man ausser der Umwandlung des Isobutans in tertiäres Butylchlorid noch den unlängst von Aschan[2]) publicirten Befund anführen, wonach er beim Chloriren des Diisopropyls in vorwiegender Menge auch ein tertiäres Hexylchlorid erhalten hat.

Sehr wesentliche Bestätigung der allgemeinen Regel geben die Untersuchungen von M. Konowaloff. Er hat gefunden, dass beim Nitriren von normalen Paraffinen mit verdünnter Salpetersäure fast ausschliesslich die secundären Nitroprodukte entstehen; die Isoparaffine geben tertiäre, secundäre und primäre Nitroverbindungen, die ersteren entstehen aber immer in vorwiegender Menge.

Mit dem oben Angeführten übereinstimmend, konnte man erwarten, dass alle tertiären Wasserstoff enthaltenden Paraffine

[1]) Ann. Chem. 275, 278. [2]) Ber. 31, 1802.

auch durch starke Salpetersäure leichter als normale angegriffen werden. Man musste das durch eine Untersuchung mit reinen synthetischen Kohlenwasserstoffen beweisen, was wir auch thaten. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 wurde dazu gebraucht.

Diisopropyl.

Es ergab sich, dass das Diisopropyl äusserst leicht reagirt und man ist gezwungen, die Reaction durch Abkühlen zu mässigen, um das Verflüchtigen des Kohlenwasserstoffs zu verhindern. 1,5 Grm. dieses sehr schwer darstellbaren Kohlenwasserstoffs gaben bei der Oxydation in einer geschlossenen Röhre, ausser den flüchtigen Säuren, noch eine Menge syrupförmiger Säuren. 50 Ccm. des aus Naphta erhaltenen Diisopropyls, Siedep. 58° bis 59°, erzeugten beim Schütteln mit 100 Ccm. der Salpetersäure eine schnelle Erhöhung der Temperatur bis 60°, so dass der Kohlenwasserstoff aus dem Kolben herausgeschleudert wurde. Die Nitroschwefelsäure ist beim Schütteln mit Kohlenwasserstoff ohne Einwirkung bei 20°. Bei 43° bemerkt man rothe Dämpfe, aber sogar beim Sieden des Diisopropyls ist die Oxydation langsam. Die Nitroschwefelsäure allein fängt erst über 80° an, rothe Dämpfe zu entwickeln.

Diisobutyl.

Zum Vergleich der Einwirkung der Nitroschwefelsäure und Salpetersäure wurde vollständig reines Diisobutyl genommen.

Bei 23° wirkt Nitroschwefelsäure sogar bei längerem tüchtigen Schütteln nicht merkbar ein. Das Auflösen des Kohlenwasserstoffs beginnt erst bei 85° unter Ausscheidung von Stickstoffoxyden. Beim Aufhören des Erhitzens endigt die Reaction und die Temperatur fällt sogar beim Schütteln.

Mit Salpetersäure beobachtet man keine merkbare Reaction beim Schütteln derselben bei 0°. Etwas über 0° zeigt sich aber beim Schütteln ein schnelles Steigen der Temperatur, und bei 43° wird die Reaction sehr stürmisch.

5 Grm. des Kohlenwasserstoffes mit dreifachem Volumen der Säure in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen

Retorte versetzt, erfordert, ohne ein starkes Erhitzen zuzulassen, ungefähr 1 Tag, bis der Kohlenwasserstoff vollständig oxydirt wird. Dabei wurde die Säure nach etwa 12 Stunden erneuert.

Nach dem Verdünnen der Säure mit 2 Vol. Wasser schied sich eine kleine Quantität eines krystallinischen Körpers aus, der mit Petroleumäther ausgezogen wurde. Nach dem Waschen mit Sodalösung hinterlässt der Aether etwas von einer schwerflüchtigen Flüssigkeit mit sehr ätzendem Geruche und einige ziemlich grosse Krystalle. Der krystallinische Körper ist recht schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol löslich. Er krystallisirt ausgezeichnet aus heissem 80procent. Spiritus in feinen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 87°—88° und sublimirt sehr schwer. Die Substanz enthielt Stickstoff und ist nach ihren Reactionen ohne Zweifel eine tertiäre Nitroverbindung. Die kleine Quantität der Substanz erlaubte uns nicht, sie zu analysiren.

Nach dem Verdampfen der Salpetersäure, wobei ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar war, wurden 0,67 Grm. nichtflüchtiger Säuren erhalten, die theils syrupförmig, theils krystallinisch waren. Die Krystalle bestanden fast ausschliesslich aus Oxalsäure. Die syrupförmigen Säuren enthielten die Stickstoffverbindungen (Nitrosäuren?) und noch eine kleine Menge neutraler Produkte. In der Sodalösung war ausser Essigsäure noch Buttersäure (augenscheinlich Isobuttersäure) an ihrem Geruche zu erkennen.

Dimethylpropylmethan.

Unlängst haben wir das Vorhandensein des Dimethylpropylmethans, Siedep. 62°, und des Methyldiäthylmethans, Siedep. 64°, in der Fraction der kaukasischen Naphta 62° bis 66°, angezeigt.[1]) Die vollständige Trennung dieser Kohlenwasserstoffe durch das Fractioniren ist mit den heutigen Mitteln unmöglich. Es wurde deshalb die Fraction 60°—62° in Arbeit genommen, da in derselben weniger Methyldiäthylmethan enthalten sein konnte; die Anwesenheit von Diisopropyl sollte weniger für die Reaction störend sein. Die Analysen dieser Fraction gaben Folgendes:

---

[1]) Ann. Chem. **301**, 180.

I. 0,1838 Grm. gaben 0,5630 CO_2 und 0,2730 Grm. H_2O.
II. 0,2184 Grm. gaben 0,6699 CO_2 und 0,3201 Grm. H_2O..

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für C_6H_{14}:
C	83,57 %	83,65 %	82,72 %.
H	16,18 „	16,29 „	16,28 „.

Spec. Gew. $\frac{15^0}{15^0} = 0{,}666$.

Beim Schütteln gleicher Volume des Kohlenwasserstoffs und der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ist die Erwärmung sehr stark. Es wurden 100 Ccm. mit dem dreifachen Volumen Salpetersäure in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen, ohne starkes Erwärmen zuzulassen. Nach 2 Tagen und zweimaliger Erneuerung der Säure war der Kohlenwasserstoff vollständig aufgelöst. Die ganze Quantität von Salpetersäure wurde mit Wasser verdünnt und theilweise abdestillirt. Es wurde auch hier wie bei dem Diisobutyl ein stark riechendes Acetat und ein krystallinisches Produkt erhalten. Ebensolche Krystalle wurden auch beim Erkalten aus der nicht destillirten Säure gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz die Substanz bei 95°. Die Quantität war sehr unbedeutend. Die Analyse erwies, dass wir hier Trinitroisohexan erhalten hatten.

0,191 Grm. gaben 0,2236 Grm. CO_2 und 0,0914 Grm. H_2O, entspr. 31,93 % C und 5,31 % H. Die Formel fordert: 32,58 % C und 4,98 % H.

Trinitrodimethylpropylmethan,

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CNO_2C(NO_2)_2CH_2CH_3$ (?), ist leicht in Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen in absolutem Alkohol löslich. Aus verdünnter heisser alkoholischer Lösung erhielt man es sehr leicht in ganz reinem Zustande schon nach einmaligem Umkrystallisren in platten Nadeln.

Nach dem Abdampfen der Salpetersäure wurden 4,79 Grm. krystallinischer Säure erhalten, welcher etwas von der syrupförmigen Säure beigemischt war. Der krystallinische Theil bestand aus Oxalsäure und theilweise aus Bernsteinsäure (Schmelzp. 180°—182°). Ein bedeutender Theil der stickstofffreien Krystalle ist sehr leicht in absolutem Aether löslich und enthielt ausser der Bernsteinsäure noch andere Säuren, die aus

Mangel an Substanz nicht untersucht wurden. Glutarsäure war nicht vorhanden. Da unser Material aus Naphtha gewonnen worden war, so konnten darin auch cyclische Kohlenwasserstoffe vorhanden sein und man kann nicht bestimmt sagen, woraus Bernsteinsäure und andere zweibasische Säuren gebildet werden.

Diisoamyl.

Der vollständig reine Kohlenwasserstoff reagirt mit Salpeterschwefelsäure schwerer, als das Diisobutyl. Sogar bei bedeutendem Erwärmen löste sich der Kohlenwasserstoff nicht merkbar auf, wenn die Erwärmung nicht lange dauerte. Mit der Salpetersäure waren die Erscheinungen dieselben, wie bei den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen. Das Erwärmen beginnt beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur, und der Kohlenwasserstoff löst sich nach und nach in der im Ueberschusse genommenen Säure. Beim Verdünnen der Salpetersäure scheidet sich eine ölförmige Säure aus, die leichter als Wasser ist, und durch ihren Geruch an die höheren Fettsäuren erinnert.

In diesem Stadium unserer Untersuchung traf uns die Mittheilung von S. Young und Francis E. Francis[1]), welche denselben Gegenstand berührt, was uns zur Veröffentlichung der schon erhaltenen Resultate in der Novembersitzung der chem. Abth. der Moskauer Gesellschaft und der Publikation[2]) derselben Veranlassung gab. Wir beabsichtigten aber, die Kohlenwasserstoffe von möglichst verschiedener Structur in den Kreis unserer Untersuchungen aufzunehmen und wir verschoben unsere Publikation in deutscher Sprache bis zur Beantwortung der Frage, auf welche Weise die Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$, in der $R = CH_3$ oder normale Alkylradicale bedeutet, wirke.

Trimethyläthylmethan.

Diesen noch wenig bekannten Kohlenwasserstoff haben wir aus Naphtha und synthetisch aus tertiärem Butyljodid und Zinnäthyl in ganz reinem Zustande vom Siedep. 49,5°, B =

[1]) Proc. chem. Soc., S. 177, Nov. 1898.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 47, 1899.

760 Mm., erhalten. Auf diesen Kohlenwasserstoff übt die Salpetersäure auch bei schwachem Erwärmen eine langsame Wirkung aus. Bei Zimmertemperatur wurden während eines Monates nur $^3/_{10}$ davon gelöst. Bei 100° oxydirt er sich aber sehr leicht, hauptsächlich zu Essigsäure und theilweise zu Oxalsäure. Er wird also bedeutend leichter als normales Hexan angegriffen und beim Nitriren mit verdünnter Säure giebt er ausschliesslich ein secundäres Produkt. Beim Schütteln mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur haben wir keine Einwirkung beobachtet.

Tetramethylmethan.

Herr A. Kossatkin hat aus Naphta einen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 9° erhalten. Bei dem Behandeln mit überschüssiger starker Salpetersäure wurde davon nur etwa ein Drittel gelöst. Der unangegriffene Theil erwies sich als Tetramethylmethan.

Beim Behandeln der Naphtafraction, Siedep. 71°—73°, mit Salpetersäure erhielten wir eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, Siedep. 72°—73,5°. Ausser normalem Hexan enthielt dieselbe auch noch einen höher siedenden Kohlenwasserstoff, der auch schwerer als Hexan ist. Das ist vielleicht ein noch unbekannte Trimethylpropylmethan.

Wir glauben die Frage über die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure und starker Salpetersäure auf die Paraffine durch die angeführten Beispiele genügend beleuchtet. Wir können nicht umhin, den in einiger Beziehung nicht unwesentlichen Unterschied zwischen unseren Beobachtungen über die Einwirkung von Salpetersäure und denen von S. Young und Francis hervorzuheben. Sie äussern sich darüber folgendermaassen: „Es ist vollständig richtig, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Paraffine von Salpetersäure unangreifbar sind (practically unacted on by nitrie acid in any form), und dass normale Paraffine sehr langsam durch rauchende Salpetersäure beim Erhitzen auf einem Wasserbade zersetzt werden. Wir haben aber beobachtet, dass Isoparaffine (Isohexan, Isoheptan, Isooctan, Diisobutyl) beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure sehr leicht angegriffen werden.“[1]) Aus unseren

[1]) Journ. chem. Soc. **73—74**, 920.

Beobachtungen kann man Folgendes schliessen: Die Einwirkung starker Salpetersäure auf die Paraffine mit tertiärem Wasserstoff fängt schon einige Grad über 0° an und wird bald, wenn man nicht abkühlt, sehr stürmisch.

Die normalen Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Die Reaction wird durch Erhitzen bedeutend erleichtert und hauptsächlich auf die Kohlenstoffatome mit secundären Wasserstoffatomen gerichtet.

Die quaternären Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber leichter als normale angegriffen, und beim Vorhandensein von secundären Wasserstoffatomen wird die nitrirende oder oxydirende Wirkung der Salpetersäure hauptsächlich auf dieselben gerichtet.

Die Einwirkung der Nitroschwefelsäure ist überhaupt bedeutend mässiger und alle Paraffine können damit sogar etwas erwärmt werden, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

Als Oxydationsprodukte entstehen mit Salpetersäure hauptsächlich Kohlensäure und Fettsäuren, deren Zusammensetzung gemäss der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe variirt. In untergeordneten Quantitäten bilden sich auch zweibasische Säuren und in kleinen Quantitäten noch Nitrosäuren und Polynitrokohlenwasserstoffe.

Das Verhalten der Naphtene zu Nitroschwefelsäure und starker Salpetersäure ist vollständig dem der Paraffine ähnlich. Wir haben schon gezeigt[1]), dass Hexanaphten jahrelang mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt. Beim Erhitzen im Wasserbade wird es sehr leicht zu Adipinsäure oxydirt. Heptamethylen wird auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen.

Eine Probe von Pentamethylen, welche uns durch die Liebenswürdigkeit des Prof. J. Wislicenus zukam, wurde mit 5 Vol. rauchender Salpetersäure in eine Röhre eingeschlossen und einige Wochen unter öfterem Schütteln in horizontaler Lage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es war nur sehr wenig in Lösung gegangen. Bei 100° löste sich der Kohlenwasserstoff sehr leicht auf und beim Erkalten der

[1]) Ann. Chem. 302, 7.

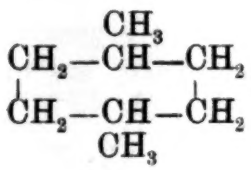
Röhre war die Salpetersäure mit gut ausgebildeten Krystallen von Glutarsäure durchsetzt.

Die normalen Polymethylene, d. h. solche, die keine Nebenkette enthalten, werden also von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsam angegriffen. Beim Erwärmen oxydiren sie sich zu den entsprechenden zweibasischen Säuren.

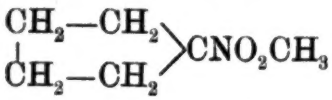
Es ist möglich, dass Tetramethylen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird. Vom Trimethylen kann man das mit Bestimmtheit behaupten.

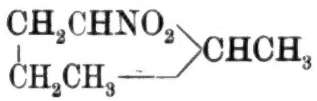
Aus den Naphtenen mit tertiärem Wasserstoff haben wir Methylpentamethylen, Dimethylpentamethylen, Methylhexamethylen und Dimethylhexamethylen gegen Salpetersäure geprüft. Die Einwirkung ist sehr stark und die Mischung muss abgekühlt werden, um die Reaction zu mässigen. Im Gegensatze zu den Isoparaffinen bestehen hier die Oxydationsprodukte hauptsächlich aus zweibasischen Säuren, deren Zusammensetzung mit der Structur des Kohlenwasserstoffs im Zusammenhang steht. Natürlicher Weise werden sich hier oft Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure finden lassen, was in der That bei unseren Untersuchungen geschehen ist. Wir werden darüber bei der Beschreibung einzelner Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate berichten; jetzt sei nur erwähnt, dass wir bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure neben diesen Säuren noch andere zweibasische Säuren beobachteten, welche wahrscheinlich die substituirten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Adipinsäuren vorstellen. Die Betrachtungen der verschiedenen Formeln der cyclischen Kohlenwasserstoffe können leicht darüber eine Auskunft geben. Bei Methylenpentamethylen tritt die Spaltung der Moleküle in zwei Richtungen ein, unter Entstehen der Glutar- und Bernsteinsäure.

Aus der p-dimethylirtem Hexanaphten kann Bernsteinsäure entstehen, daneben ist in untergeordneter Quantität auch das Entstehen einer Dimethyladipinsäure möglich, gemäss der Spaltung:



Wir wollen nicht weiter in diese Frage eingehen, es soll aber bemerkt werden, dass solche Voraussetzungen in keiner Weise speculativen Charakters sind. Die Beobachtungen haben gezeigt, dass die Bildung der zweibasischen Säuren mit der Fähigkeit des Kohlenwasserstoffs, gewisse Nitroverbindungen zu geben, in Verbindung steht. Das Methylpentamethylen giebt hauptsächlich ein tertiäres und in untergeordneter Menge ein secundäres Nitroderivat:

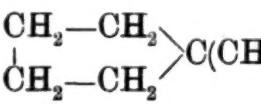


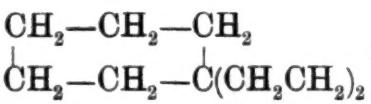
und


und man erhält gewöhnlich beim Nitriren als Oxydationsprodukte in vorwiegender Menge Glutarsäure, aber weniger Bernsteinsäure.

Da wir es nur mit methylirten Polymethylenen zu thun hatten, so wurde von den Fettsäuren nur Essigsäure beobachtet. In ziemlicher Menge entstehen bei der Oxydation von substituirten Naphtenen noch syrupförmige Säuren, die noch nicht untersucht worden sind. In untergeordneter Quantität werden auch Nitrosäuren gebildet.

Es bleibt noch zu erforschen, wie sich solche Kohlenwasserstoffe gegen starke Salpetersäure verhalten werden, welche zwei normale Nebenketten an einem Kohlenstoffatom enthalten, z. B.:





Substanzen dieser Art haben wir noch nicht untersucht. Es ist aber möglich, dass dieselben den quarternären Paraffinen analog sind.

Die Wirkung der Nitroschwefelsäure auf alle Naphtene ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge. Die organische Substanz wird nur während mehrerer Monate nach und nach gelöst. Einige von den Naphtenen können sogar ein mässiges Erwärmen mit der Säure vertragen.

Moskau, 11./23. April 1899.

Eine Synthese aromatischer Thioanilide;

von

Ludwig Gattermann.

Wie Leuckart[1]) gezeigt hat, vereinigt sich Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern zu Aniliden von Carbonsäuren. Nach Leuckart kommt die Reaction in der Weise zu Stande, dass sich das Phenylcyanat zunächst mit Salzsäure, die bei Aluminiumchlorid-Synthesen ja stets vorhanden ist, zu dem unbeständigen Chlorid der Phenylcarbaminsäure vereinigt:

(I) $$C_6H_5.NCO + HCl = C_6H_5.NH.CO.Cl.$$

In der zweiten Phase reagirt dann dieses wie ein beständiges Säurechlorid mit dem Kohlenwasserstoff oder Phenoläther unter Austritt von Salzsäure, welch' letztere mit dem Cyanat dann wieder eine neue Menge Chlorid bildet u. s. f.:

(II) $$C_6H_5\boxed{H + Cl}.CO.NH.C_6H_5 = HCl + C_6H_5.CO.NH.C_6H_5.$$

Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle der Cyanate deren schwefelhaltige Analoga, d. h. die leichter zugänglichen Senföle zu verwenden. Meines Wissens hat Leuckart diesen Versuch auch ausgeführt, jedoch ohne Erfolg. Als ich nun vor längerer Zeit diesen Versuch unter Anwendung von sehr wirksamem Aluminiumchlorid, welches, wie ich zuerst vorgeschlagen habe[2]), sehr leicht aus Aluminium und gasförmiger Salzsäure erhalten werden kann, wiederholte, trat die gewünschte Umsetzung mit grösster Leichtigkeit ein. Ich habe diese Reaction deshalb eingehend studiren lassen und möchte im Nachfolgenden unsere Resultate mittheilen.

Was die experimentelle Ausführung der Synthese anbelangt, so ist diese verschieden je nach der Leichtigkeit, mit der die Reactive auf einander wirken. Tritt die Reaction sehr leicht ein, so verdünnt man die äquimolekulare Mischung des Senföles und Kohlenwasserstoffs bezw. Phenoläthers mit dem

---

[1]) Ber. 18, 876, 2638, sowie dies. Journ. [2] 41, 301.

[2]) Ber. 25, 3521.

gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und trägt das Aluminiumchlorid (das gleiche bis doppelte Gewicht des Senföles) allmählich unter Kühlung ein. Ein eventuelles nachträgliches gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade begünstigt meistens die Ausbeute. Will man sich davon überzeugen, ob die Reaction eingetreten ist, so zersetzt man eine kleine Probe der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Aluminiumchloriddoppelverbindung des Reactionsproduktes mit Wasser, wobei sich das Thioanilid in krystallinischer Form abscheiden muss. Tritt dies nicht ein, so erhitze man noch längere Zeit und füge event. noch etwas Aluminiumchlorid hinzu. In anderen Fällen, wo die Reaction nicht so leicht eintritt, wendet man kein Verdünnungsmittel an, sondern trägt das Aluminiumchlorid direct unter Kühlung allmählich ein. Von dem Eintritt der Reaction überzeugt man sich wieder, wie soeben, durch Entnahme einer kleinen Probe. Sollte die Reaction nach kurzer Zeit nicht eingetreten sein, so lasse man das Reactionsgemisch längere oder kürzere Zeit stehen, wobei man dasselbe durch ein Chlorcalciumrohr vor der Feuchtigkeit der Luft schütze. Will die Reaction auch so nicht eintreten, so erwärme man je nach Bedürfniss kürzere oder längere Zeit auf dem Wasserbade. Bei der Ausführung eines neuen Versuches stellt man zweckmässig unter Anwendung von wenigen Zehntelgrammen einen Vorversuch an.

Die Synthese verläuft auch hier in zwei Phasen, indem sich zunächst Salzsäure an das Senföl anlagert, wobei sich das unbeständige Chlorid einer substituirten Thiocarbaminsäure bildet, welches dann in der zweiten Phase mit dem zweiten Reactiv unter Austritt von Salzsäure reagirt:

(I) $$C_6H_5.NCS + HCl = C_6H_5.NH.CS.Cl.$$

(II) $$C_6H_5\boxed{H + Cl}.CS.NH.C_6H_5 = HCl + C_6H_5.CS.NH.C_6H_5.$$

In der That nehmen Senföle, wenn man in dieselben unter Kühlung Salzsäure einleitet, beträchtliche Mengen der letzteren auf.

Die so erhaltenen Thioanilide, welche aus ein- und mehrwerthigen Senfölen einerseits, sowie aus Kohlenwasserstoffen, ein- und mehrwerthigen Phenoläthern andererseits in meistens guter Ausbeute entstehen und sehr gut krystallisirte Körper

darstellen, lassen sich mit den üblichen Mitteln nur sehr schwer verseifen. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man jene mit verdünnter Sodalösung etwa 4—5 Stunden lang in einer Bombe auf 170°—180° erhitzt. Durch Ansäuern der zuvor filtrirten alkalischen Lösung erhält man die zugehörigen Säuren meistens gleich im Zustande grosser Reinheit.

Aus der Constitution derselben, welche zumeist bekannt ist, folgt zugleich diejenige der Thioanilide. Bezüglich der Stelle, an welcher die Synthese sich vollzieht, ergaben sich die folgenden Gesetzmässigkeiten:

1. Bei den Homologen des Benzols tritt das Senföl in die Parastellung zu einem Alkylrest ein.

2. Bei Phenoläthern bilden sich ebenfalls p-Thioanilide.

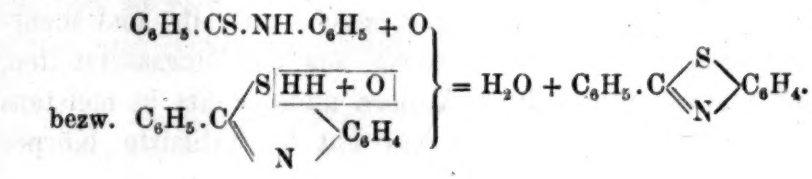
3. Bei den Aethern von Homologen des Phenols wirkt der Phenolätherrest und nicht die Alkylgruppe orientirend ein.

4. Ist in einem Phenoläther die p-Stellung zu dem Oxalkylrest durch einen Kohlenwasserstoffrest besetzt, so tritt die Synthese in o-Stellung zum Oxalkylrest ein.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass aus dem gleichen Kohlenwasserstoff bezw. Phenoläther und verschiedenen Senfölen der Natur der Sache nach Derivate der gleichen Säure sich bilden.

Mit einem Theil der unten beschriebenen Thioanilide haben wir dann noch zwei weitere Reactionen ausgeführt. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Jodlösung, so verschwindet die Farbe der Letzteren, indem das Jod oxydirend wirkt und das Schwefelatom des Thioanilides durch Sauerstoff ersetzt wird. Auf diese Weise wurden Sauerstoffanilide erhalten, welche man nach der Leuckart'schen Methode mit den entsprechenden Isocyanaten direct darstellen kann.

Schliesslich haben wir einige Thioanilide noch in alkalischer Lösung einer Oxydation mit rothem Blutlaugensalz unterworfen, wobei, wie bekannt, eine Ringbildung in folgender Weise eintritt:



Benzol und Phenylsenföl (F.).

Eine Mischung von 5 Grm. Phenylsenföl und 10 Grm. Benzol wurde allmählich mit 10 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und dann noch etwa $1^1/_2$ Stunden lang auf einem Wasserbade erhitzt. Zur Vollendung der Reaction lässt man das Gemisch zweckmässig über Nacht stehen. Man zersetzt dann vorsichtig mit Eiswasser und destillirt überschüssiges Benzol, sowie unverändertes Senföl mit Wasserdampf über. Das beim Erkalten erstarrende, nichtflüchtige Reactionsprodukt ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einer Mischung des Thioanilides mit einem indifferenten, sich in Alkalien nicht lösenden Körper. Zur Trennung erwärmt man das Gemisch mit verdünnter Kalilauge und säuert das alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei reines Thiobenzanilid ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form hellgelber Blätter vom Schmelzp. 98°. Wie bei manchen mit Benzol ausgeführten Friedel-Crafts'schen Reactionen ist gerade im einfachsten Falle die Ausbeute auch hier keine gute.

Der in Alkali unlösliche Körper bildet aus Alkohol umkrystallisirt lange, hellgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Eine nähere Untersuchung ergab, dass er durch die Einwirkung des Aluminiumchlorides auf das Phenylsenföl allein entsteht, und dass in demselben das von Proskauer und Sell[1]) durch Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl erhaltene sog. Phenylsenfölsulfid vorliegt. Da diese Körperklasse s. Z. gerade auch von anderer Seite eingehend untersucht wurde, so habe ich weitere Versuche in dieser Richtung unterlassen.

Toluol und Phenylsenföl (F.).

Da die Homologen des Benzols bei weitem leichter als letzteres reagiren, so ist in diesem Falle die Ausbeute an Thioanilid eine bessere als zuvor. Auch tritt die Bildung des Senfölsulfides fast ganz zurück. Zur Darstellung des Thioanilides wurde eine Mischung von 5 Grm. Phenylsenföl, 10 Grm. Toluol und 10 Grm. Aluminiumchlorid 2 Stunden lang auf dem

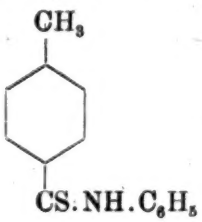
[1]) Ber. 9, 1262.

Wasserbade erhitzt und sonst wie vorher verfahren. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 140°—141°.

0,2033 Grm. Substanz gaben 0,206 Grm. $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}NS$: Berechnet S: 14,1 %, gefunden 13,92 %.

Da bei der Verseifung p-Toluylsäure entsteht, so muss dem Körper die folgende Constitution zukommen:



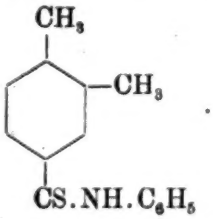
o-Xylol und Phenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Prismen. Schmelzp. 106°—107°.

0,128 Grm. Substanz gaben 0,1224 Grm. $BaSO_4$.

$C_{15}H_{15}NS$: Berechnet S: 13,27 %, gefunden 13,13 %.

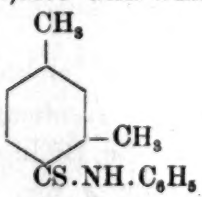
Bei der Verseifung entsteht o-Xylylsäure, woraus sich für das Thioanilid die folgende Constitution ergiebt:



m-Xylol und Phenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol citronengelbe Prismen. Schmelzp. 106,5° bis 107,5°.

0,1206 Grm. Substanz gaben 0,1152 Grm. $BaSO_4$.

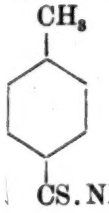


= $C_{15}H_{15}NS$: Ber. S: 13,27 %, gef. 13,12 %.

Toluol und p-Tolylsenföl (F.).

Aus Aceton messbare grosse gelbe Krystalle. Schmelzp. 165°—166°.

0,2096 Grm. Substanz gaben 0,2063 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{15}H_{15}NS$: Ber. S: 13,27 %, gef. 13,5 %.

Bei der Verseifung entsteht p-Toluylsäure. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Thioanilides so lange mit alkoholischer Jodlösung, bis die Farbe der Letzteren nicht mehr verschwindet, so erhält man das bekannte p-Toluid der p-Toluylsäure vom Schmelzp. 158°.

Neben dem Thioanilid bildet sich auch das Senfölsulfid, welches man auch durch halbstündiges Erwärmen gleicher Gewichtsmengen von Aluminiumchlorid und Senföl auf dem Wasserbade erhalten kann. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet dasselbe hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 183°—184°.

0,1818 Grm Substanz gaben 0,3835 Grm. $BaSO_4$.
$C_{16}H_{14}N_2S_3$: Ber. S: 29,09 %, gef. 28,99 %.

Anisol und Phenylsenföl (T.).

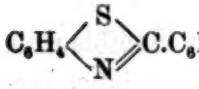
Eine Mischung von 7 Grm. Phenylsenföl, 6 Grm. Anisol und 12 Ccm. Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 8 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und darauf $^1/_2$ Stunde lang bis zum schwachen Sieden des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, wobei sich reichliche Mengen von hellgelben Krystallen neben geringen Mengen eines Oeles abschieden. Zur Trennung wurde an der Saugpumpe scharf abgesaugt, und der Krystallbrei mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das in guter Ausbeute erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form langer, hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 153°—154°. Bei der Einwirkung von Jod bildet sich das bekannte Anilid der Anissäure. Beim Erhitzen mit Sodalösung erhält man Anissäure.

0,2019 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O.
0,2015 Grm. Substanz gaben 10,3 Ccm. N (19°, 755 Mm.).
0,2052 Grm. Substanz gaben 0,204 Grm. $BaSO_4$.

$= C_{14}H_{13}NSO$: Ber.: C 69,13, H 5,34, N 5,76, S 13,16 %.
Gef.: C 68,98, H 5,79, N 5,78, S 13,66 %.

Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung entsteht ein Körper, welcher aus Eisessig umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzp. 134°—135° bildet.

0,2049 Grm. Substanz gaben 0,522 Grm. CO_2, 0,084 Grm. H_2O.
0,2124 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{14}H_{11}NSO$: Ber.: C 69,71, H 4,52, S 13,27 %.
Gef.: C 69,48, H 4,56, S 13,01 %.

Phenetol und Phenylsenföl (T.).

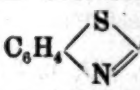
In diesem Falle tritt die Reaction noch leichter als beim Anisol ein, so dass es sich empfiehlt, beim Eintragen des Aluminiumchlorides mit Wasser zu kühlen. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form langer, hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 143°. Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

0,2011 Grm. Substanz gaben 0,5163 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O.
0,1861 Grm. Substanz gaben 0,17 Grm. $BaSO_4$.

$= C_{15}H_{15}NSO$: Ber.: C 70,03, H 5,83, S 12,45 %.
Gef.: C 70,02, H 5,81, S 12,56 %.

Oxydationsprodukt: Aus Alkohol oder Eisessig farblose Blättchen vom Schmelzp. 120°.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,517 Grm. CO_2 u. 0,0948 Grm. H_2O.
0,1823 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. N (19,6°, 750 Mm.).
0,1655 Grm. Substanz gaben 0,15 Grm. $BaSO_4$.

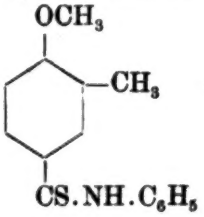


Ber.: C 70,58 %, H 5,09 %, N 5,49 %, S 12,54 %.
Gef.: C 70,37 %, H 5.25 %, N 5,72 %, S 12,52 %.

o-Kresolmethyläther und Phenylsenföl (Z.).

Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 177°. Bei der Verseifung erhält man die o-Homoanissäure vom Schmelzp. 193°.[1])

0,2218 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. $BaSO_4$.



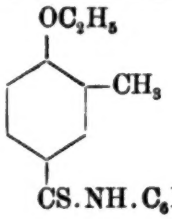
$= C_{15}H_{15}NSO$: Ber. S: 12,45 %, gef. 12,46 %.

Es hat sich hier also wiederum die Gesetzmässigkeit bestätigt, dass der Phenolätherrest auf die Stelle, an der sich die Synthese vollzieht, orientirend wirkt.

o-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Tf.).

Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°.

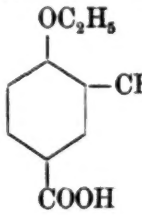
0,1995 Grm. Substanz gaben 0,172 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,80 %, gef. 11,83 %.

Bei der Verseifung wird eine Säure erhalten, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzp. 199° bildet und die folgende Constitution haben dürfte:

0,2301 Grm. Substanz gaben 0,561 Grm. CO_2 u. 0,1365 Grm. H_2O.



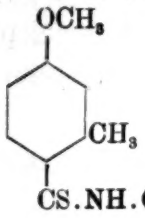
$= C_{10}H_{12}O_3$: Ber.: C 66,66 %, H 6,66 %. Gef.: C 66,49 %, H 6,61 %.

m-Kresolmethyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 96°.

[1]) Ber. 12, 825.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,1603 Grm. $BaSO_4$.



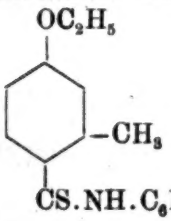
= $C_{15}H_{15}NSO$: Ber. S: 12,45 %, gef. 12,62 %.

Die entsprechende Säure schmilzt bei 176° und ist somit identisch mit Schall's[1]) m-Homoanissäure.

m-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117°.

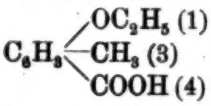
0,2468 Grm. Substanz gaben 0,2143 Grm. $BaSO_4$.



= $C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,95 %.

Zugehörige Säure: Aus Wasser farblose Nadeln. Schmelzp. 146°.

0,1429 Grm. Substanz gaben 0,347 Grm. CO_2 u. 0,0815 Grm. H_2O.

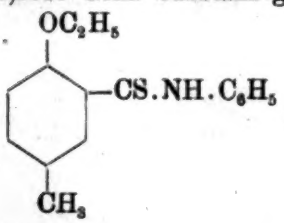


= $C_{10}H_{12}O_3$: Ber.: C 66,66 %, H 6,66 %. Gef.: C 66,32 %, H 6,38 %.

p-Kresoläthyläther und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol oder Eisessig derbe gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 111°.

0,2333 Grm. Substanz gaben 0,2025 Grm. $BaSO_4$.



= $C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,97 %.

Da für das aus Harnstoffchlorid und p-Kresoläthyläther erhaltene Säureamid nachgewiesen wurde, dass der Säureamidrest in die o-Stellung zum Phenolätherrest eintritt[2]), so dürfte

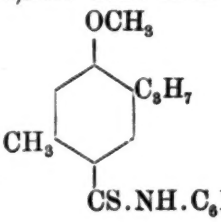
[1]) Ber. **12**, 825. [2]) Ann. Chem. **244**, 67.

der Analogie nach dem Thioanilide die obige Constitution zukommen.

Thymolmethyläther und Phenylsenföl (K.).

Aus Alkohol derbe prismatische gelbe Krystalle vom Schmelzp. 132°—133°.

0,2216 Grm. Substanz gaben 0,1808 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{18}H_{21}NSO$: Ber. S: 10,7 %, gef. 11,2 %.

Bei der Verseifung entsteht die p-Thymotinmethyläthersäure. Mit Jod wurde das von Leuckart aus dem Aether und Phenylcyanat dargestellte Sauerstoffanilid erhalten.

Thymoläthyläther und Phenylsenföl (H.).

Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmelzp. 147°—148°.

0,2051 Grm. Substanz gaben 0,1576 Grm. $BaSO_4$.

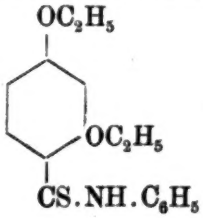
$C_{19}H_{23}NSO$: Ber. S: 10,23 %, gef. 10,57 %.

Die entsprechende Säure schmilzt bei 169° und ist identisch mit der p-Thymotinäthyläthersäure.

Resorcindiäthyläther und Phenylsenföl (R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 121°.

0,1336 Grm. Substanz gaben 0,101 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{17}H_{19}NSO_2$: Ber. S: 10,63 %, gef. 10,55 %.

Die Constitution ergiebt sich daraus, dass bei der Verseifung die bei 99° schmelzende Resorcyldiäthyläthersäure erhalten wurde.

Phenyloxyd und Phenylsenföl (Z.).

Aus Alkohol gelbe Blätter vom Schmelzp. 133°.

0,2633 Grm. Substanz gaben 0,202 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OC_6H_5\\CS.NH.C_6H_5\end{cases}$ = $C_{19}H_{15}NSO$: Ber. S: 10,49 %, gef. 10,52 %.

Die zugehörige Säure ist identisch mit der p-Carbonsäure des Phenyloxyds. Schmelzp. 159,5°.[1])

α-Naphtylmethyläther und Phenylsenföl (v. K.)

Aus Eisessig gelbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 179°.

0,1691 Grm. Substanz gaben 7,4 Ccm. N (24°, 757 Mm.).
0,1661 Grm. Substanz gaben 0,1327 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\ (\alpha)\\CS.NH.C_6H_5\end{cases}$ = $C_{18}H_{15}NSO$: Ber.: N 4,77 %, S 10,92 %. Gef.: N 4,88 %, S 10,96 %.

Höchst wahrscheinlich dürfte ein 1,4-Derivat vorliegen. Die Verseifung gelang auf keine Weise.

α-Naphtyläthyläther und Phenylsenföl (T.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 199°—200°.

0,2 Grm. Substanz gaben 0,1558 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OC_2H_5\ (\alpha)\\CS.NH.C_6H_5\end{cases}$ = $C_{19}H_{17}NSO$: Ber. S: 10,42 %, gef. 10,7 %.

β-Naphtylmethyläther und Phenylsenföl (Tf.).

Aus Alkohol derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 141°.

0,1981 Grm. Substanz gaben 0,158 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\ (\beta)\\CS.NH.C_6H_5\end{cases}$ = $C_{18}H_{15}NSO$: Ber. S: 10,92 %, gef. 10,95 %.

β-Naphtyläthyläther und Phenylsenföl (Tf.).

Aus Alkohol derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 164°—165°.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,158 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OC_2H_5\ (\beta)\\CS.NH.C_6H_5\end{cases}$ = $C_{19}H_{17}NSO$: Ber. S: 10,42 %, gef. 10,34 %.

Bei den beiden zuletzt beschriebenen Thioaniliden ist wahrscheinlich die Condensation an der benachbarten α-Stelle erfolgt.

---

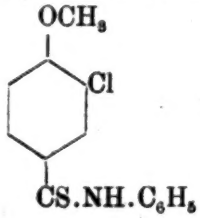
[1]) Dies. Journ. [2] 28, 199.

o-Chloranisol und Phenylsenföl (K.).

Während halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'schen Reactionen meistens nicht sehr glatt eingehen, gelingt dieselbe bei halogensubstituirten Phenoläthern sehr leicht. Es ist dies nicht überraschend, da ja Phenoläther bei weitem leichter als Kohlenwasserstoffe reagiren, weshalb der störende Einfluss des Halogens bei ersteren nicht so bemerkbar wird, wie bei letzteren.

Eine Mischung von 2 Grm. o-Chloranisol (nach Sandmeyer aus o-Anisidin hergestellt; Siedep. 195°—196°) und 2 Grm. Phenylsenföl wurde ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels allmählich mit ca. 8—10 Grm. Aluminiumchlorid versetzt und dann so lange gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser zersetzt eine reichliche Abscheidung gelber Krystalle ergab. Das so erhaltene Thioanilid bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 205°.

0,1523 Grm. Subst. gaben 0,1293 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0794 Grm. AgCl.



$= C_{14}H_{12}NSClO$: Ber.: S 11,53 %, Cl 12,79 %.
Gef.: S 11,66 %, Cl 12,9 %.

Bei der Verseifung mit Soda wurde die von Schall und Dralle[1]) beschriebene Chloranissäure vom Schmelzp. 213° erhalten, woraus sich für das Thioanilid die obige Constitution ergiebt.

o-Bromanisol und Phenylsenföl (K.).

Die Darstellung des Thioanilides erfolgte wie soeben. Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in Form derber, gelber Nadeln vom Schmelzp. 204°.

0,1821 Grm. Subst. gaben 0,1266 Grm. $BaSO_4$ u. 0,1068 Grm. AgBr.

C_6H_3 (OCH_3 (1), Br (2), $CS.NH.C_6H_5$ (4)) $= C_{14}H_{12}NSBrO$: Ber.: S 9,93 %, Br 24,84 %.
Gef.: S 9,54 %, Br 24,96 %.

---

[1]) Ber. 17, 2529.

o-Jodanisol und Phenylsenföl (K.).

Das Jodanisol war aus o-Anisidin hergestellt und siedete bei 236°—237°. Zur Darstellung des Thioanilides wurden angewandt: 2 Grm. o-Jodanisol, 2 Grm. Phenylsenföl, 5 Grm. Aluminiumchlorid (ohne Verdünnungsmittel). Das Thioanilid krystallisirt aus Eisessig in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 206,5°.

0,0883 Grm. Subst. gaben 0,056 Grm. $BaSO_4$ und 0,0563 Grm. AgJ.

C_6H_3(OCH$_3$ (1), J (2), CS.NH.C_6H_5 (4)) $= C_{14}H_{12}NSJO$: Ber.: S 8,67 %, J 34,41 %. Gef.: S 8,7 %, J 34,45 %.

o-Chlorphenetol und Phenylsenföl (K.).

Aus Alkohol breite, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 195,5°.

0,1955 Grm. Subst. gaben 0,152 Grm. $BaSO_4$ und 0,0956 Grm. AgCl.

C_6H_3(OC_2H_5 (1), Cl (2), CS.NH.C_6H_5 (4)) $= C_{15}H_{14}NSClO$: Ber.: S 10,97 %, Cl 12,17 %. Gef.: S 10,67 %, Cl 12,09 %.

Aethylendiphenyläther und Phenylsenföl (K.).

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu entscheiden, ob die Synthese sich nur an einem der beiden Phenylreste oder an beiden vollzieht. Es zeigte sich, dass das letztere eintritt.

5 Grm. Aethylendiphenyläther wurden in einer reichlichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 4 Grm. Phenylsenföl versetzt. Dann wurden unter wiederholtem Umrühren 15 Grm. Aluminiumchlorid allmählich eingetragen und die sich nur langsam vollziehende Reaction durch längeres gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Die sich schon im Kölbchen gelblich färbende Masse gab nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs und nach Zersetzung des Rückstandes mit Wasser eine reichliche Ausbeute an Thioanilid. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren und Abpressen mit Alkohol verrieben und dann wieder abfiltrirt. Sodann wurde der vorher abgepresste Filterrückstand mit Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um nicht in Reaction getretenen

Aethylendiphenyläther in Lösung zu bringen. Nach dem Abfiltriren wurde der Filterrückstand in Nitrobenzol gelöst. Aus der filtrirten Nitrobenzollösung schied sich beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation ab, die abgesaugt, erst mit Nitrobenzol, dann mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich mit Aether kräftig ausgewaschen wurde. Das so erhaltene Thioanilid bildete gelbe, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzp. 255°.

0,2086 Grm. Substanz gaben 0,1978 Grm. $BaSO_4$.

$\begin{matrix} CH_2.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ = $C_{28}H_{24}N_2S_2O_2$: Ber. S: 13,22%, gef. 13,04%.

Anisol und o-Tolylsenföl (T.).

o-Tolylsenföl reagirt mit Phenoläthern nicht so leicht wie Phenylsenföl, so dass ein 4—5stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich ist.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 95°.

0,172 Grm. Substanz gaben 0,1553 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{matrix} OCH_3 \\ CS.NH.C_6H_4CH_3 \end{matrix}$ = $C_{15}H_{15}NSO$: Ber. S: 12,45%, gef. 12,42%.

Bei der Verseifung erhält man Anissäure.

Phenetol und o-Tolylsenföl (T.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 106°.

0,2001 Grm. Substanz gaben 0,1688 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CS.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ = $C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,8%, gef. 11,6%.

Beim Verseifen entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und o-Tolylsenföl (Tf.).

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 137°.

0,2228 Grm. Substanz gaben 0,1834 Grm. $BaSO_4$.

$1,2,4\text{-}C_6H_3\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_3 \\ CS.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ = $C_{17}H_{19}NSO$: Ber. S: 11,2%, gef. 11,36%.

Bei der Verseifung wurde die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure erhalten.

Anisol und m-Tolylsenföl (Sch. R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0,0906 Grm. Substanz gaben 0,0808 Grm. $BaSO_4$

1-4-C_6H_4<OCH_3 / $CS.NH.C_6H_4.CH_3$ = $C_{15}H_{15}NSO$: Ber. S: 12,45 %, gef. 12,22 %.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und m-Tolylsenföl (Sch. R.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 130°.

$C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,8 %, gef. 12,02 %.

Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

Anisol und p-Tolylsenföl (T.).

p-Tolylsenföl reagirt wieder ebenso leicht wie Phenylsenföl, so dass es fast scheint, als ob die o-ständige Methylgruppe des o-Tolylsenföls die Reaction vielleicht aus sterischen Gründen erschwerte.

Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 157°.

0,204 Grm. Substanz gaben 0,1896 Grm. $BaSO_4$.

1,4-C_6H_4<OCH_3 / $CS.NH.C_6H_4.CH_3$ = $C_{15}H_{15}NSO$: Ber. S: 12,45 %, gef. 12,77 %.

Zugehörige Säure: Anissäure.

Phenetol und p-Tolylsenföl (T.).

Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 151°.

0,1417 Grm. Substanz gaben 0,123 Grm. $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}NSO$: Ber. S: 11,8 %, gef. 11,94 %.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und p-Tolylsenföl (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 185°. Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

0,2024 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. $BaSO_4$.

$C_{17}H_{19}NSO$: Ber. S: 11,2 %, gef. 11,22 %.

Phenetol und m-Xylylsenföl (T.).

Derbe, gelbe Krystalle. Schmelzp. 139°—140°. Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1565 Grm. Substanz gaben 0,1266 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2\end{cases}$ = $C_{17}H_{19}NSO$: Ber. S: 11,2%, gef. 11,12%.

o-Kresoläthyläther und m-Xylylsenföl (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 132°—133°. Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

$1,2,4\text{-}C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\CH_3\\CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2\end{cases}$ = $C_{18}H_{21}NSO$: Ber. S: 10,72%, gef. 10,64%.

o-Kresoläthyläther und Pseudocumylsenföl (Tf.).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 143°.

0,1808 Grm Substanz gaben 0,133 Grm. $BaSO_4$.

$1,2,4\text{-}C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\CH_3\\CS.NH.C_6H_2.(CH_3)_3\end{cases}$ = $C_{19}H_{23}NSO$: Ber. S: 10,24%, gef. 10,18%.

Anisol und Anisylsenföl (Tf.).

Das p-Anisylsenföl wurde in bekannter Weise aus p-Anisidin und Thiophosgen in Chloroformlösung unter Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge von wässriger Natronlauge dargestellt.

Kleine, gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), die sich beim Abfiltriren filzig zusammenballen. Schmelzp. 148°.

0,191 Grm. Substanz gaben 0,1623 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$ = $C_{15}H_{15}NSO_2$: Ber. S: 11,74%, gef. 11,68%.

Bei der Verseifung wird Anissäure erhalten.

Phenetol und p-Anisylsenföl (Tf.).

Aus viel Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 154,5°.

0,2091 Grm. Substanz gaben 0,1698 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CS.NH.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$ = $C_{16}H_{17}NSO_2$: Ber. S: 11,17%, gef. 11,14%.

Bei der Verseifung entsteht p-Oxäthylbenzoësäure.

Anisol und p-Phenetylsenföl (Tf.).

Das noch nicht beschriebene p-Phenetylsenföl wurde wie soeben angegeben aus p-Phenetidin und Thiophosgen dargestellt. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 62,5°.

0,2111 Grm. Substanz gaben 0,4664 Grm. CO_2 u. 0,0955 Grm. H_2O.
0,3023 Grm. Substanz gaben 21,1 Ccm. N (17°, 758 Mm.).
0,113 Grm. Substanz gaben 0, 1477 Grm. $BaSO_4$.

$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NCS\end{cases} = C_9H_9NSO$: Ber.: C 60,29%, H 5,04%, N 7,84%, S 17,9%.
Gef.: C 60,26%, H 5,02%, N 8,08%, S 17,96%.

Das Thioanilid bildet gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure) vom Schmelzp. 135,5°.

0,1081 Grm. Substanz gaben 0,0873 Grm. $BaSO_4$.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{cases} = C_{16}H_{17}NSO_2$: Ber. S: 11,17%, gef. 11,1%.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und p-Phenetylsenföl (Tf.).

Aus viel Alkohol kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 151° bis 152°.

0,2132 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. $BaSO_4$.
$C_{17}H_{19}NSO_2$: Ber. S: 10,64%, gef. 10,65%.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

Sauerstoffanilid: Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 171°.

0,1911 Grm. Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 u. 0,1158 Grm. H_2O.
0,1971 Grm. Substanz gaben 9,1 Ccm. N (26°, 754 Mm.).

$C_{17}H_{19}NO_3$: Ber.: C 71,56%, H 6,68%, N 4,93%.
Gef.: C 71,43%, H 6,75%, N 5,08%.

Oxydationsprodukt: Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 163°.

0,1796 Grm Substanz gaben 0,1372 Grm. $BaSO_4$.

$C_2H_5O.C_6H_4.C\begin{cases}S\\N\end{cases}C_6H_3.OC_2H_5 = C_{17}H_{17}NSO_2$:

Ber. S: 10,72%, gef. 10,51%.

Anisol und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig derbe, gelbe Prismen vom Schmelzp. 182°.

0,1494 Grm. Subst. gaben 0,123 Grm. $BaSO_4$ und 0,0769 Grm. AgCl.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4Cl\end{cases} = C_{14}H_{12}NSClO$: Ber. S: 11,53 %, Cl 12,79 %. Gef. S: 11,3 %, Cl 12,73 %.

Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

Phenetol und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig derbe, gelbe Prismen vom Schmelzp. 194° bis 195°.

0,1866 Grm. Subst. gaben 0,1511 Grm. $BaSO_4$ und 0,089 Grm. AgCl.

$C_{15}H_{14}NSClO$: Ber.: S 10,97 %, Cl 12,17 %.
Gef.: S 11,11 %, Cl 11,8 %.

Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

o-Kresoläthyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Prismen vom Schmelzp. 203°.

0,1623 Grm. Subst. gaben 0,1261 Grm. $BaSO_4$ und 0,074 Grm. AgCl.

$C_{16}H_{16}NSClO$: Ber.: S 10,48 %, Cl 11,62 %.
Gef.: S 10,67 %, Cl 11,27 %.

Zugehörige Säure: Die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

α-Naphtylmethyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Hellgelbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 205°—206°.

0,1318 Grm. Subst. gaben 0,0949 Grm. $BaSO_4$ und 0,0554 Grm. AgCl.
0,1551 Grm. Substanz gaben 6,1 Ccm. N (26°, 755 Mm.).

$1,4\text{-}C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4Cl\end{cases} = C_{18}H_{14}NSClO$:

Ber.: S 9,77 %, N 4,27 %, Cl 10,84 %.
Gef.: S 9,88 %, N 4,33 %, Cl 10,4 %.

α-Naphtyläthyläther und p-Chlorphenylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzp. 191°—192°.

0,1794 Grm. Subst. gaben 0,1272 Grm. $BaSO_4$ und 0,0728 Grm. AgCl.

$C_{19}H_{16}NSClO$: Ber.: S 9,37 %, Cl 10,39 %.
Gef.: S 9,73 %, Cl 10,04 %.

Anisol und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Das noch nicht bekannte m-Bromphenylsenföl wurde aus m-Bromanilin und Thiophosgen in Chloroformlösung unter

Zusatz von Natronlauge dargestellt.[1]) Es erwies sich als vortheilhaft, nicht das Thiophosgen allmählich zu der Base hinzuzufügen, sondern umgekehrt zu verfahren, da unter diesen Umständen sich weniger Thioharnstoff und mehr Senföl bildet. Das m-Bromphenylsenföl siedet bei 256° (uncorr.) und erstarrt beim Abkühlen zu prismatischen Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen.

0,1129 Grm. Subst. gaben 0,1142 Grm. $BaSO_4$ und 0,0977 Grm. AgBr.

$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}Br\\NCS\end{cases} = C_7H_4NSBr$: Ber.: S 14,95 %, Br 37,38 %.
Gef.: S 15,12 %, Br 36,82 %.

Das aus Anisol und m-Bromphenylsenföl erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Eisessig in Form feiner gelber Nadeln vom Schmelzp. 150°—151°. Bei der Verseifung entsteht Anissäure.

0,1574 Grm. Substanz gaben 0,1176 Grm. $BaSO_4$.
0,1545 Grm. Substanz gaben 0,09 Grm. AgBr.
0,187 Grm. Substanz gaben 7,5 Ccm. N (27°, 753 Mm.).

$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4Br\end{cases} = C_{14}H_{12}NSBrO$:

Ber.: S 9,93 %, N 4,34 %, Br 24,84 %.
Gef.: S 10,26 %, N 4,38 %, Br 24,78 %.

Phenetol und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 139°. Zugehörige Säure: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1418 Grm. Subst. gaben 0,1028 Grm. $BaSO_4$ und 0,078 Grm. AgBr.

$C_{15}H_{14}NSBrO$: Ber.: S 9,52 %, Br 23,81 %.
Gef.: S 9,95 %, Br 23,4 %.

o-Kresoläthyläther und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°. Zugehörige Säure: die oben beschriebene Aethoxytoluylsäure.

$1,2,4\text{-}C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\CH_3\\CS.NH.C_6H_4Br\end{cases} = C_{16}H_{16}NSBrO$: Ber.: S 9,14%, Br 22,86%.
Gef.: S 9,52%, Br 23,07%.

α-Naphtylmethyläther und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 149°—150°.

[1]) Ber. 20, 228.

0,1783 Grm. Subst. gaben 0,1141 Grm. $BaSO_4$ und 0,0892 Grm. AgBr.

$1,4\text{-}C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_6H_4Br\end{cases} = C_{18}H_{14}NSBrO$: Ber.: S 8,6 %, Br 21,5 %. Gef.: S 8,78 %, Br 21,3 %.

α-Naphtyläthyläther und m-Bromphenylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°—160°.

0,1416 Grm. Subst. gaben 0,087 Grm. $BaSO_4$ und 0,0684 Grm. AgBr.

$1,4\text{-}C_{10}H_6\begin{cases}OC_2H_5\\CS.NH.C_6H_4Br\end{cases} = C_{19}H_{16}NSBrO$: Ber.: S 8,29 %, Br 20,72 %. Gef.: S 8,43 %, Br 20,55 %.

Anisol und α-Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol tiefgelbe Prismen vom Schmelzp. 147° bis 148°. Verseift: Anissäure.

0,17 Grm. Substanz gaben 0,1347 Grm. $BaSO_4$.

0,2169 Grm. Substanz gaben 9,4 Ccm. N (20°, 754 Mm.).

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_{10}H_7\end{cases} = C_{18}H_{15}NSO$: Ber.: S 10,92 %, N 4,77 %. Gef.: S 10,85 %, N 4,91 %.

Phenetol und α-Naphtylsenföl (v. K.).

Gelbe Prismen. Schmelzp. 156°—157°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

$1,4\text{-}C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CS.NH.C_{10}H_7\end{cases} = C_{19}H_{17}NSO$: Ber. S: 10,42 %, gef. 10,4 %.

o-Kresoläthyläther und α-Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 154°—155°. Verseift: die obige Aethoxytoluylsäure.

0,121 Grm. Substanz gaben 0,0897 Grm. $BaSO_4$.

$C_{20}H_{19}NSO$: Ber. S: 9,96 %, gef. 10,17 %.

α-Naphtylmethyläther und α-Naphtylsenföl (v. K.).

In Alkohol, Eisessig etc. schwer lösliche, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°—197°.

0,1512 Grm. Substanz gaben 0,1018 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\CS.NH.C_{10}H_7\end{cases} = C_{22}H_{17}NSO$: Ber. S: 9,33 %, gef. 9,24 %.

α-Naphtyläthyläther und α-Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°—145°.

0,1869 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. $BaSO_4$.

$C_{10}H_6\begin{cases}OC_2H_5\\CS.NH.C_{10}H_7\end{cases}$ = $C_{23}H_{19}NSO$: Ber. S: 8,95 %, gef. 8,42 %.

Anisol und β-Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Tafeln. Schmelzp. 158°—159°. Verseift: Anissäure.

0,1568 Grm. Substanz gaben 0,1273 Grm. $BaSO_4$.

$C_{18}H_{15}NSO$: Ber. S: 10,92 %, gef. 11,15 %.

Phenetol und β-Naphtylsenföl (v. K.).

Aus Alkohol gelbe Tafeln. Schmelzp. 148°—149°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1606 Grm. Substanz gaben 0,1278 Grm. $BaSO_4$.

0,1668 Grm. Substanz gaben 7 Ccm. N (26°, 755 Mm.).

$C_{19}H_{17}NSO$: Ber.: S 10,42 %, N 4,56 %.

Gef.: S 10,9 %, N 4,62 %.

Anisol und m-Phenylensenföl (Tf.).

Aus Xylol gelbe mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 218°—219°. Schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Verseift: Anissäure.

0,2001 Grm. Substanz gaben 0,2285 Grm. $BaSO_4$.

$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH.CS.C_6H_4.OCH_3\\NH.CS.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$ = $C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$: Ber. S: 15,7 %, gef. 15,69 %.

Phenetol und m-Phenylensenföl (Tf.).

Aus Xylol kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 233°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,2097 Grm. Substanz gaben 0,227 Grm. $BaSO_4$.

$C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$: Ber. S: 14,73 %, gef. 14,8 %.

Anisol und p-Phenylensenföl (Tf.).

Aus Nitrobenzol gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 281°. Verseift: Anissäure.

0,2009 Grm. Substanz gaben 0,2292 Grm. $BaSO_4$.

$C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$: Ber. S: 15,7 %, gef. 15,68 %.

Phenetol und p-Phenylensenföl (Tf.).

Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 293°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,2116 Grm. Substanz gaben 0,2267 Grm. $BaSO_4$.

$C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$: Ber. S: 14,73 %, gef. 14,74 %.

Anisol und Benzidinsenföl (F.).

Das bei der Ausführung unserer Versuche noch nicht bekannte Benzidinsenföl wurde, wie oben beim m-Bromphenylsenföl beschrieben, dargestellt. Dasselbe ist inzwischen von Jaffé[1]) durch Erhitzen von Benzidin mit Thiophosgen unter Druck erhalten worden. Da die Ausbeute nach Jaffé nur 50 % der Theorie, nach unserem Verfahren jedoch bis zu 90 % beträgt, so dürfte letzteres vorzuziehen sein. Von etwas Thioharnstoff trennt man das Senföl durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 203°.

Das mit Anisol erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Nitrobenzol in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 302°—303°. Es ist in Alkalien löslich und liefert bei der Verseifung Anissäure.

0,1717 Grm. Substanz gaben 0,1646 Grm. $BaSO_4$.

$C_6H_4.NH.CS.C_6H_4.OCH_3$
$C_6H_4.NH.CS.C_6H_4.OCH_3$ = $C_{28}H_{24}N_2S_2O_2$: Ber. S: 13,22 %, gef. 13,1 %.

Phenetol und Benzidinsenföl (F.).

Aus Nitrobenzol gelbe mikroskopische Nädelchen vom Schmelzp. 293° (nicht ganz scharf). Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1796 Grm. Substanz gaben 0,1595 Grm. $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}N_2S_2O_2$: Ber. S: 12,5 %, gef. 12,2 %.

Anisol und o-Tolidinsenföl (F.).

Das schon von Hobbs[2]) beschriebene o-Tolidinsenföl stellten wir mit Hülfe von Thiophosgen dar. Ausbeute 85 % der Theorie.

Thioanilid: Aus Nitrobenzol gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 250°—252°. Verseift: Anissäure.

0,1916 Grm. Substanz gaben 0,1767 Grm. $BaSO_4$.

$C_6H_3(CH_3)(NH.CS.C_6H_4.OCH_3)$
$C_6H_3(NH.CS.C_6H_4.OCH_3)(CH_3)$ = $C_{30}H_{28}N_2S_2O_2$: Ber. S: 12,5 %, gef. 12,68 %.

[1]) Ber. 27, 1557. [2]) Ber. 21, 1066.

Phenetol und o-Tolidinsenföl (F.).

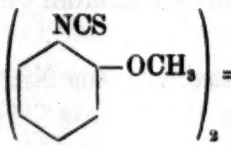
Aus Nitrobenzol gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 235° bis 236°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,1834 Grm. Substanz gaben 0,1644 Grm. $BaSO_4$.
$C_{32}H_{32}N_2S_2O_2$: Ber. S: 11,85 %, gef. 12,3 %.

Anisol und o-Dianisidinsenföl (F.).

Das aus o-Dianisidin und Thiophosgen dargestellte Senföl (Ausbeute 85 %) krystallisirt aus Nitrobenzol in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzp. 192°—194°.

0,2187 Grm. Substanz gaben 0,3114 Grm. $BaSO_4$.



$= C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$: Ber. S: 19,4 %, gef. 19,57 %.

Das mit Anisol erhaltene Thioanilid krystallisirt aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol in Form gelber Nädelchen vom Schmelzp. 222°—224°. Verseift: Anissäure.

0,1514 Grm. Substanz gaben 0,1331 Grm. $BaSO_4$.
$C_{30}H_{28}N_2S_2O_4$: Ber. S: 11,76 %, gef. 12,09 %.

Phenetol und o-Dianisidinsenföl (F.).

Aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzp. 233°—235°. Verseift: p-Oxäthylbenzoësäure.

0,3078 Grm. Substanz gaben 0,2531 Grm. $BaSO_4$.
$C_{32}H_{32}N_2S_2O_4$: Ber. S: 11,19 %, gef. 11,31 %.

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden ausgeführt von den Herren: Friedmann (F.), Knüttel (K.), von Küylenstjerna (v. K.), Roelofsen (R.), Schaar-Rosenberg (Sch. R.), Tetzlaff (Tf.), Tust (T.) und Zimmer (Z.).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Ueber Titrirbüretten und Scheidetrichter;

von **F. Stöber.**

1. Von allen zu Titrationen dienenden Büretten ist die Mohr'sche Quetschhahnbürette die bequemste und zugleich einfachste; leider kann man sie in gewissen Fällen nicht anwenden. Es ist jedoch leicht, sich für solche Fälle eine Bürette herzustellen, die ebenso bequem und auch fast ebenso einfach als die gewöhnliche Quetschhahnbürette ist; dieselbe ist in der nachstehenden Figur 1 dargestellt: wie man sieht,

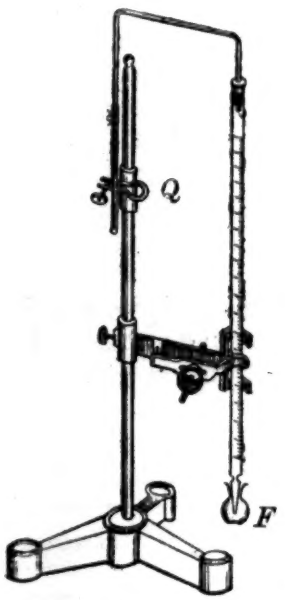
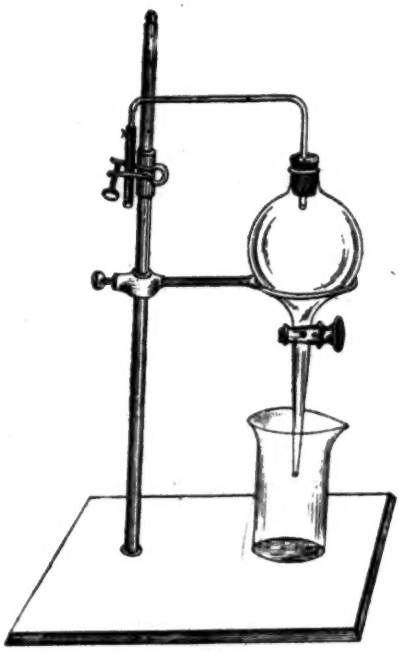


Fig. 1.



(Fig. 2 s. Seite 596).

befindet sich der Quetschhahn *Q* am oberen Ende des Titrirrohrs und der Abfluss der Lösung wird durch den Eintritt der Luft in dieses Rohr geregelt. Es ist bequem, einen Schraubenquetschhahn anzuwenden und denselben an der Stange des Titrirrohrhalters in passender Höhe zu befestigen. Wird der Apparat nicht gebraucht, so schiebt man auf das Ausflussstück des Rohrs das kleine Kölbchen *F*. Man füllt das Rohr, indem man den Gummischlauch des Quetschhahns mit einer Luftpumpe verbindet und die Lösung von unten in dem Titrirrohre aufsteigen lässt; man kann auch das Kölbchen *F* auf das Abflussstück stecken und dann die Lösung von oben einfüllen.

2. Die mit durchbohrten Hähnen versehenen Scheidetrichter haben den Nachtheil, dass sie zu genauen Scheidungen sehr wenig geeignet sind, weil immer ein Theil der zu trennenden Flüssigkeiten beim Abdrehen des Hahnes in der Bohrung des

letzteren eingeschlossen wird. Setzt man aber anstatt des gewöhnlichen Glasstopfens einen mit Glasrohr, Gummischlauch und Quetschhahn versehenen Kautschukstopfen auf den Trichter, so kann man, ohne Benutzung des Hahns, durch den Luftzutritt in den Trichter den Abfluss der abzuscheidenden Flüssigkeit reguliren und im geeigneten Momente bequem einstellen (s. Figur 2). Natürlich muss das Abflussrohr des Scheidetrichters genügend fein ausgezogen sein. Die Scheidungen lassen sich so sehr genau ausführen.

Gent, den 15. April 1899.

Notiz.

In dem Abschnitte „Ueber den Einfluss der Elemente auf die optische Activität des Amylradicals“ (A. Brjuchonenko, dies. Journ. 59, 45) muss man Folgendes verbessern und corrigiren:

Auf S. 46, Tabelle II, soll $\alpha_D^t = -3{,}55^0$ statt α_D etc. stehe und die zweite Verbindung muss man $C_5H_{11}J$ statt $C_5H_{11}SH$ lesen. In der 5. Zeile von unten soll $[\alpha]_D^t = -4{,}40^0$ und $[\alpha]_D^t = +4{,}17$ statt α_D etc. sein. Die 2. Anmerkung ist auf S. 47 an Stelle der dort stehenden 1. Anmerkung zu setzen.

Auf S. 47, in Tabelle I, soll $\alpha_D^t = +6{,}27$ und $[\alpha]_D^t = +4{,}17^0$ statt $\alpha_D = +6{,}25^0$ und $[\alpha]_D = +4{,}15^0$ stehen. An Stelle der auf dieser Seite gedruckten Anmerkung soll die zweite Anmerkung stehen, welche sich auf S. 46 findet.

Die auf S. 48 stehende 1. Anmerkung soll fortgelassen werden und die zweite Tabelle soll folgendes Aussehen haben:

	$[\alpha]_D^{20}$ Sulfide	Concentration der Lösungen	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Lösungsmittel
$(C_5H_{11})_2S$	$+24{,}52^0$	20,2 %	$+5{,}33^0$	$+23{,}02^0$	CS_2
$(C_5H_{11})_2S+S$	„	„ „	$5{,}43^0$	$23{,}23^0$	CS_2
$(C_5H_{11})_2S_2$	$73{,}39^0$	23,1 „	$19{,}50^0$	$72{,}73^0$	CS_2
$(C_5H_{11})_2S_2+S$	„	„ „	$19{,}70^0$	$72{,}82^0$	CS_2
$(C_5H_{11})_2S_2$ [2])	$73{,}64^0$	„ „	$16{,}10^0$	$78{,}55^0$	C_6H_6

Auf S. 52 soll hinzugefügt werden: „Anmerkung. — Der Einfluss des Schwefels und anderer Elemente auf die optische Activität des Complexes in den einfachsten organischen Verbindungen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen unseres Laboratoriums. N. Zelinsky.“ A. Brjuchonenko.

Berichtigungen.

Seite 22 dieses Bandes Zeile 14 u. 13 von unten ist zu lesen: „ohne die Beschuldigung auf mich zu ziehen, wichtigen Argumenten eines Gegners ausweichen zu wollen“.

Seite 293 muss es in der Ueberschrift heissen:
Tetramethyläthylendibromid statt Tetramethylendibromid.

JUL 10 1899

1895. No. 11. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VOM HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE. BAND 52.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

	Seite
W. Stiehl: Ueber drei Lemongrasölaldehyde	497
Wl. Ipatiew: Ueber Allenkohlenwasserstoffe	517
Wl. Ipatiew: Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide $C_n H_{2n} Br_2$	542
W. Markownikoff: Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe	558
L. Gattermann: Eine Synthese aromatischer Thioanilide	572
F. Stöber, Über Titrirbüretten und Scheidetrichter	595
A. Brjuchonenko: Notiz	596
Berichtigungen	598

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung

Zwickau i. Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1200 Liter Inhalt (gegen [illegible] Gefäss geliefert)

Standgefässe bis 1500 Liter Inhalt für Säuren usw.

Kasten jeder Grösse für galvanische und Apparate für elektrochemische Zwecke.

[illegible]

[illegible]

Dr. [illegible]

[illegible]

Chemische Fabrik

[illegible]

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

[illegible]

die Darstellung neuer Präparate.

Complette Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York and Chicago.

[illegible]